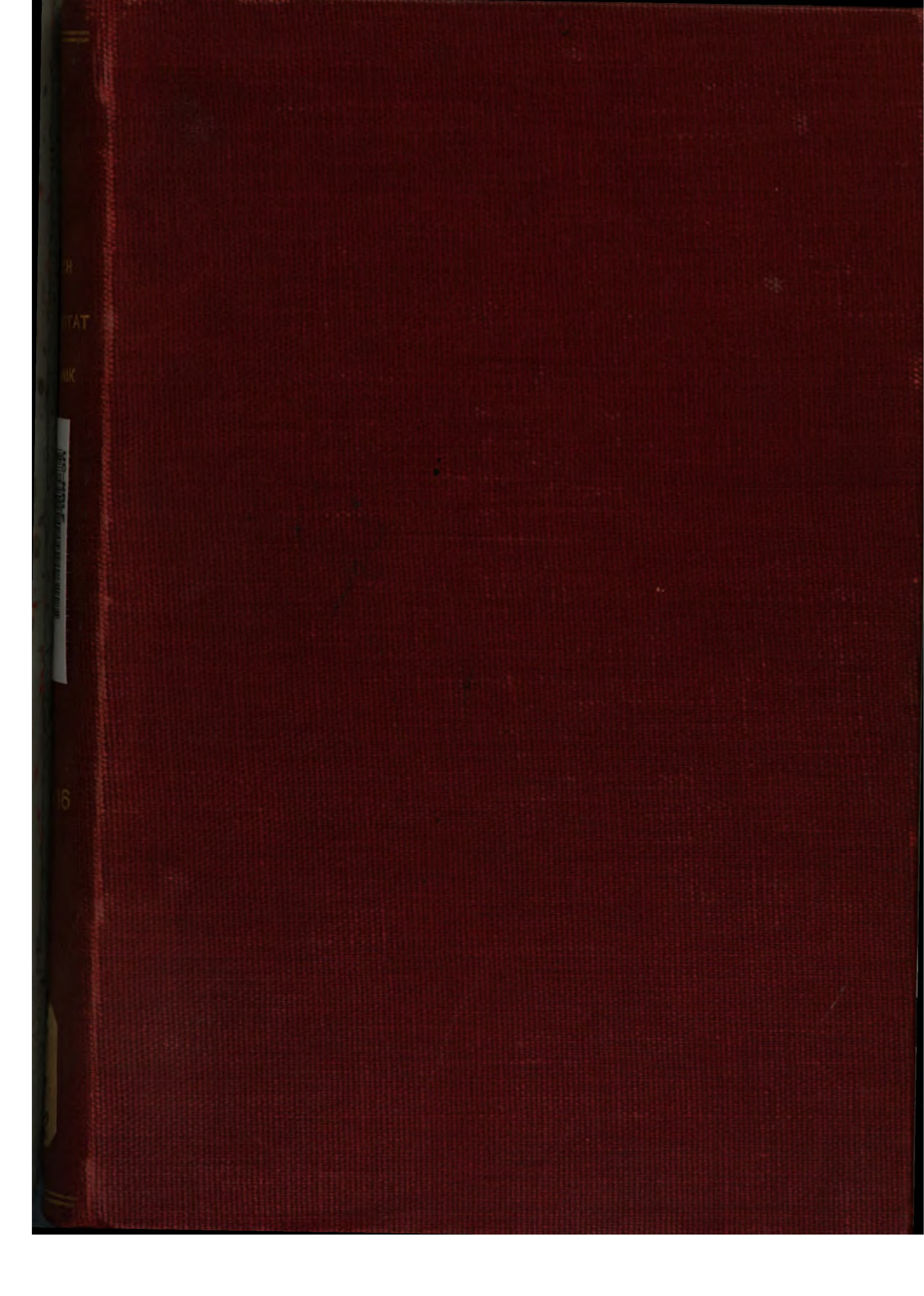
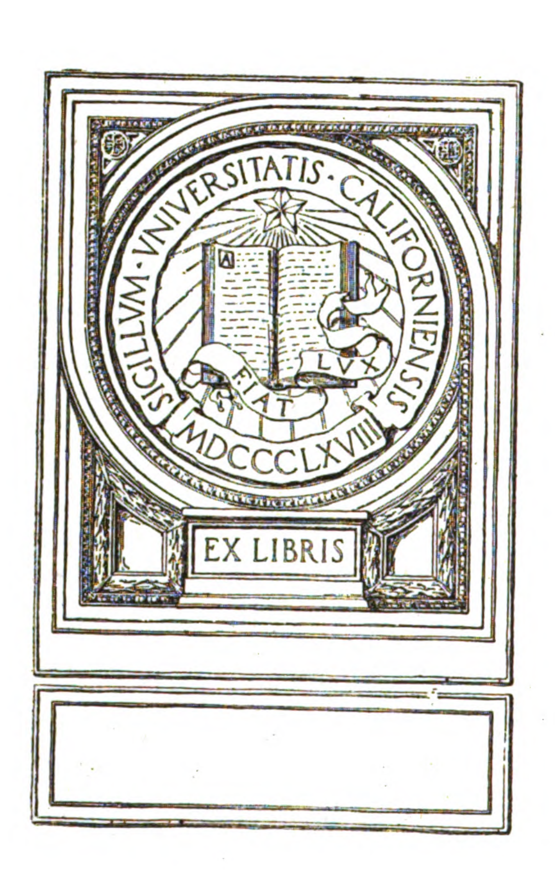
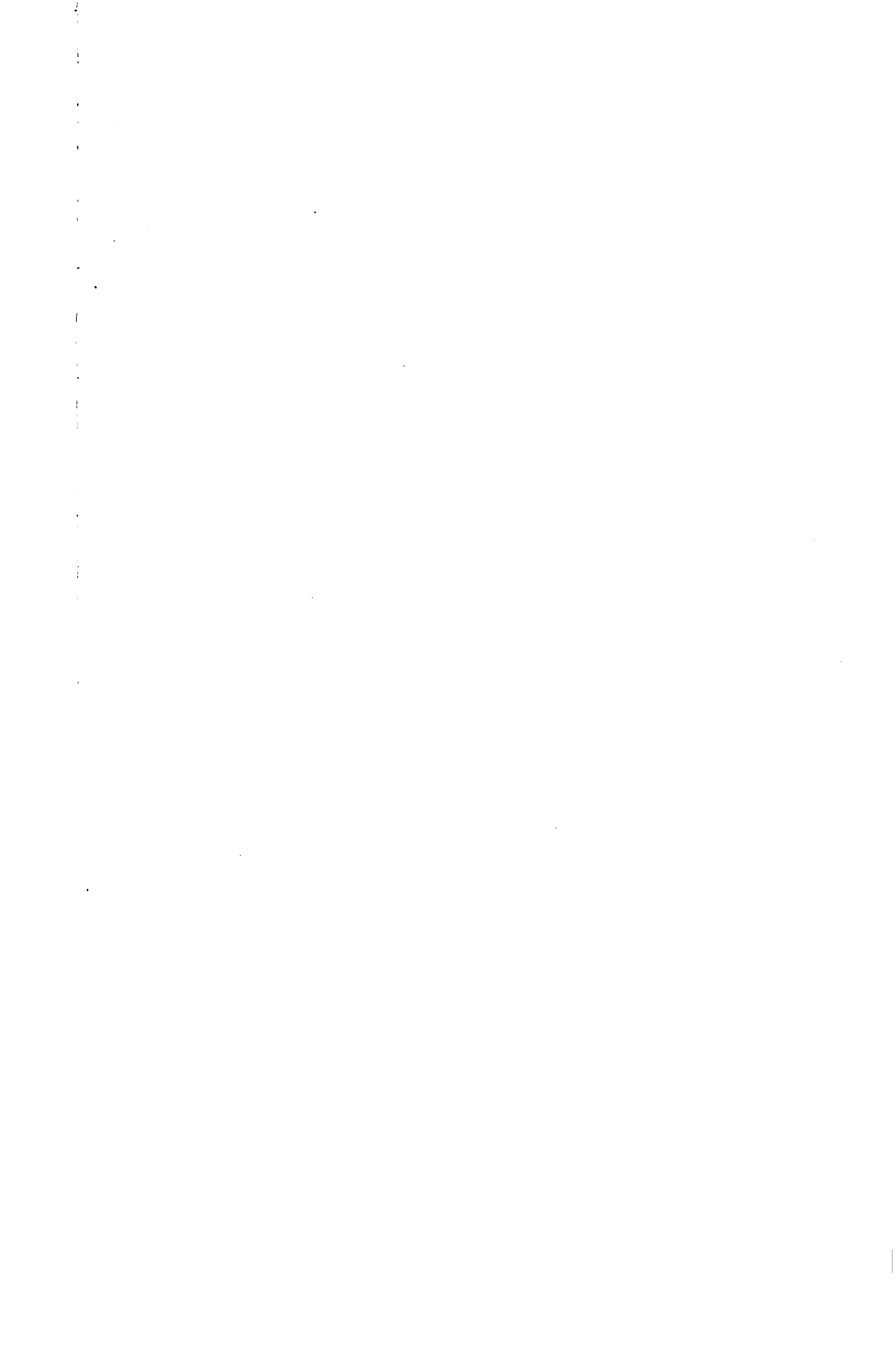


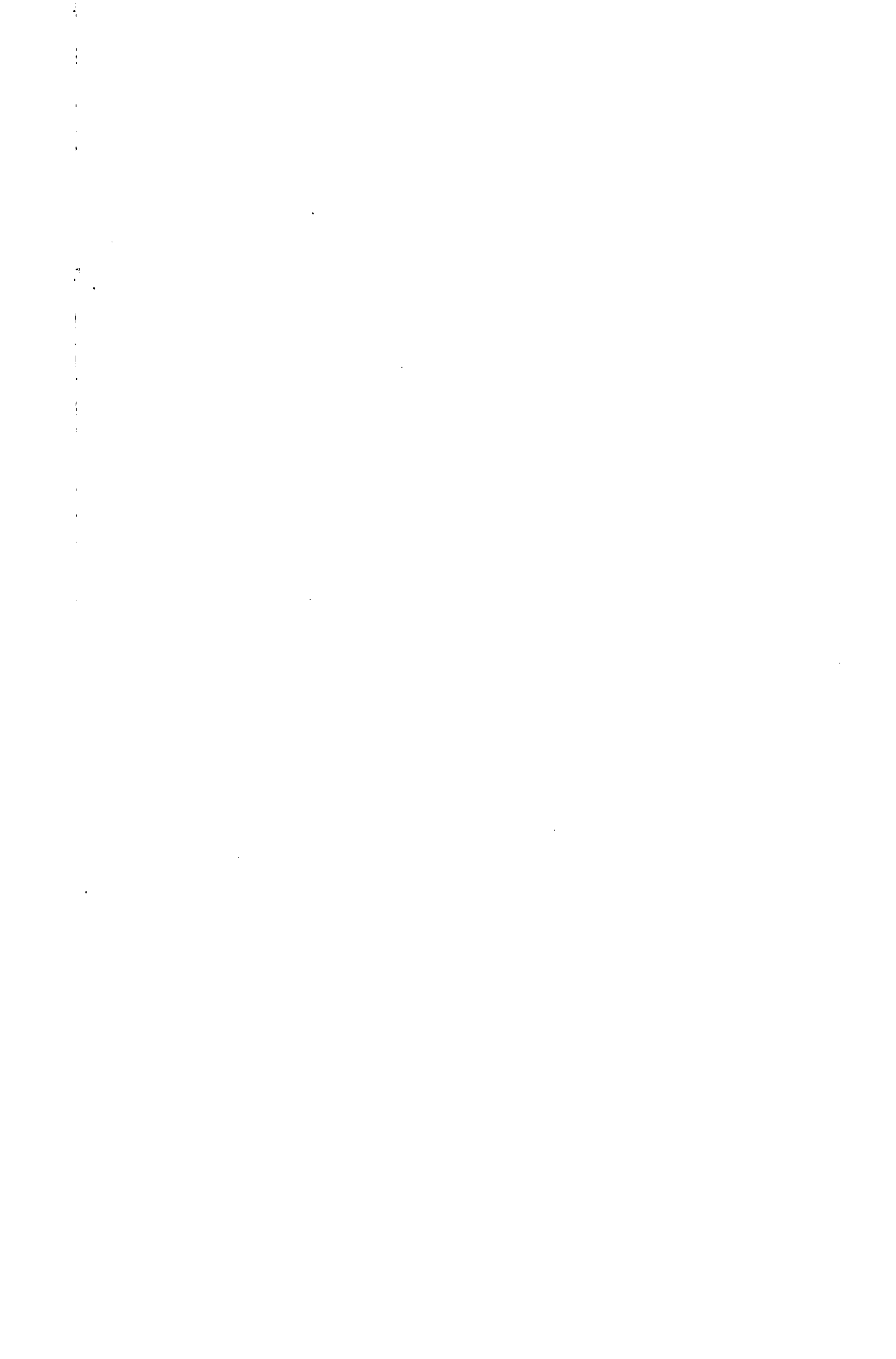

SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS











Jahrbuch
der
Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (Berlin), **P. Lenard** (Heidelberg), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

herausgegeben

von

Johannes Stark

in Aachen.

Zwölfter Band — 1. Heft
No. 45

Ausgegeben am 27. April 1915.



LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1915

Manuskripte für das Jahrbuch sind an die Redaktion: Professor Dr. J. Stark in Aachen, Lütticherstr. 189 zu senden.

Inhalt.

Originalabhandlungen.

Berichte.

Besprechungen.

Literatur der Elektronik.

**Das Jahrbuch der Radioaktivität u. Elektronik erscheint vierteljährlich.
4 Hefte bilden einen Jahresband zum Preise von 20 Mark.
Abonnementspreis bei direkter Zusendung im Inland M. 20.80,
im Ausland M. 21.40.**

Jahrbuch

der

Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (Berlin), **P. Lenard** (Heidelberg), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

herausgegeben

von

Johannes Stark

in Aachen.

Zwölfter Band

1915

Mit 37 Figuren im Text und auf 1 Tafel

LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1916

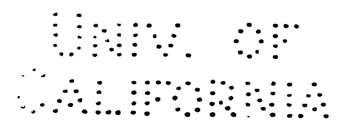
Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

Berichte.

Besprechungen.

Literatur der Elektronik.



Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

12. Band. Jahr 1915. Heft 1.

Originalabhandlungen.

Radioaktive und chemische Analyse der Uranpechblende von Joachimsthal.

Von **A. Becker** und **P. Jannasch.**[1])

Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.

Mit 1 Figur.

Nach der Theorie des radioaktiven Zerfalls ist das Mengenverhältnis[2]) genetisch zusammenhängender Elemente im Gleichgewichtszustand eine durch das reziproke Verhältnis der entsprechenden Zerfallskonstanten gegebene Konstante. Die Ermittlung dieses Mengenverhältnisses in Komplexen der in Betracht kommenden Elemente ermöglicht daher sowohl die Feststellung eines etwaigen genetischen Zusammenhangs als die quantitative Bestimmung der relativen Zerfallsgeschwindigkeiten dieser Elemente. Vorausgesetzt ist hierbei, daß das Alter der untersuchten Komplexe das Vorhandensein des geforderten Gleichgewichtszustands nicht ausschließt, und daß die durch die radioaktive Umwandlung gebildete Menge der betrachteten Elemente in keiner Weise durch äußere Faktoren beeinflußt ist.

Handelt es sich um sehr langsam zerfallende Elemente, so kommen als Komplexe für die Untersuchung diesen Voraussetzungen entsprechend nur kompakte, primäre Ablagerungen von Mineralien in Betracht, deren Alter durch dasjenige der betreffenden geologischen Formation gegeben ist und deren Zusammensetzung von sekundären Einflüssen frei ge-

---

1) Letzterer hat die beiden vollständigen Uranpecherzanalysen im Chemischen Institut ausgeführt und vertritt nur den rein chemisch-analytischen Teil dieser Untersuchung.

2) Ausgedrückt durch die Anzahl der vorhandenen Atome.

blieben ist. Wie weit deren Alter das Vorhandensein des Gleichgewichtszustands zwischen den betrachteten Elementen tatsächlich sicherstellt, vermag allerdings nur in den Fällen geprüft zu werden, in denen bereits von anderer Seite eine erste Andeutung über die Größe der Zerfallsgeschwindigkeiten der maßgebenden Elemente oder über die Existenz etwaiger Zwischenvorgänge vorliegt, während über das Fehlen sekundärer Einflüsse nur in den Fällen Sicherheit zu gewinnen ist, in denen die Möglichkeit besteht, das gesuchte Mengenverhältnis in Erzproben verschiedener Herkunft und mit verschiedenem Absolutgehalt an den einzelnen Elementen zu bestimmen. In zweifelhaften Fällen wird das beobachtete Mengenverhältnis von Zerfallsprodukt und Muttersubstanz als ein möglicher Minimalwert für das reziproke Verhältnis der zugehörigen Zerfallskonstanten aufzufassen sein.

Nachdem die Vermutung aufgetreten war, daß das Radium ein Zerfallsprodukt eines der in der Pechblende vorhandenen bekannten chemischen Elemente sei und nachdem die genauere Kenntnis der Zerfallsreihe des Radiums eine nahe Verwandtschaft, wenn nicht Identität, der späteren Produkte des Zerfalls mit anderen bekannten Elementen der Chemie vermuten ließ, sind Untersuchungen der genannten Art vornehmlich an Uranmineralien ausgeführt worden. Ihre Mehrzahl beschränkt sich auf die Beziehung zwischen Uran und Radium. Durch sie kann in qualitativer Hinsicht der genetische Zusammenhang dieser beiden Elemente als sichergestellt gelten.

In quantitativer Hinsicht aber bestehen Abweichungen, die zum Teil in der Nichtbeachtung der oben genannten Voraussetzungen ihre Erklärung finden. So nehmen die meisten Beobachter keine Rücksicht auf die Struktur ihrer Mineralien, deren Homogenität sie weder angestrebt noch geprüft haben. Während die ersten, der Versuchsweise wegen nicht als einwandfrei zu bezeichnenden Untersuchungen des Herrn Boltwood[1]) auf diese Fehlerquelle nicht aufmerksam geworden zu sein scheinen, ergeben die folgenden Beobachtungen des Herrn Strutt[2]), Frl. Gleditsch[3]), Frl. Pirret und Herrn Soddy[4]) Schwankungen des gesuchten Mengenverhältnisses, die eine quantitative Schlußfolgerung ausschließen. Den ersten experimentellen Nachweis

---

1) B. B. Boltwood, Phil. Mag. (6) **9**, 599, 1905.

2) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. A. **76**, 88, 1905.

3) E. Gleditsch, C. R. **148**, 1451, 1908 und **149**, 267, 1909; Le Radium **8**, 256, 1911.

4) R. Pirret u. F. Soddy, Phil. Mag. (6) **20**, 345, 1910 und **21**, 652, 1911.

der Notwendigkeit der genannten Forderungen haben die Herren Marckwald und Russell[1]) erbracht, indem sie zeigten, daß die Mehrzahl der Uranerze als sekundär beeinflußt gelten muß und daher ein variables Mengenverhältnis von Uran und Radium besitzt, während sich dasselbe für primäre Erze, wie es namentlich homogene Pechblenden sind, konstant findet. Diesem letzteren Ergebnis, das durch eine neuere Untersuchung von Frl. Heimann und Herrn Marckwald[2]) weitgehend gestützt wird, stehen Beobachtungen von Frl. Gleditsch[3]) entgegen, welche auch für Pechblenden von allerdings nicht erwiesener Homogenität variable Mengenverhältnisse liefern, die dieselbe dadurch zu erklären sucht, daß sie unter anderem annimmt, die einzelnen Mineralproben verschiedener Herkunft seien infolge verschiedenen Alters verschieden weit vom Gleichgewichtszustand des radioaktiven Zerfalls entfernt.

Wenn demgegenüber von Herrn Marckwald und seinen Mitarbeitern gezeigt wird, daß einerseits das Mengenverhältnis von Ionium und Radium in sekundären Mineralien demjenigen der Pechblenden näher kommt als das entsprechende Mengenverhältnis von Uran und Radium, und daß andererseits die von ihnen untersuchten Pechblenden verschiedenster Herkunft konstante Mengenverhältnisse besitzen, so ist damit zwar nicht erwiesen, daß die Pechblenden sich tatsächlich im radioaktiven Gleichgewicht befinden[4]), aber doch gezeigt, daß die Erklärungsweise von Frl. Gleditsch für ihre abweichenden Ergebnisse kaum anzuerkennen ist, daß vielmehr neben der Inhomogenität des Versuchsmaterials die verschieden exakte Versuchsweise der einzelnen Beobachter für ihre verschiedenen Resultate verantwortlich zu machen ist.

Der Einfluß der Versuchsmethoden, der bei relativen Aussagen mehr zurücktreten kann, macht sich besonders geltend bei Aussagen

1) W. Marckwald u. Al. S. Russell, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **44**, 771, 1911 und Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 8, 457, 1911.

2) B. Heimann u. W. Marckwald, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **10**, 299, 1913.

3) E. Gleditsch, Le Radium 8, 256, 1911.

4) Siehe III. Wegen der relativ großen Zerfallskonstanten des Radiums ist die zur Erreichung des Gleichgewichts zwischen Uran und Ionium erforderliche Zeit nur unwesentlich verschieden von der für das Gleichgewicht von Uran und Radium notwendigen Zeit. Wenn daher der relative Ioniumgehalt in sekundären Mineralien größer ist als der relative Radiumgehalt, so kann mit Recht geschlossen werden, daß die zu geringe Radiummenge dieser Mineralien nicht ausschließlich die Folge ungenügenden Alters ist.

über die absolute Größe des Mengenverhältnisses, die als Maß für die relative Zerfallsgeschwindigkeit der betreffenden Elemente bedeutungsvoll ist. Die Kritik der Versuchsweise wird daher für die Beurteilung der Höhe namentlich des quantitativen Beitrags der einzelnen Untersuchungen für die Kenntnis der radioaktiven Zusammenhänge unerläßlich.

Dies hat uns veranlaßt, eine neue kritische Untersuchung[1]) vorzunehmen, die einerseits ein homogenes, von zufälligen Begleitsubstanzen freies, primäres Uranerz zur Voraussetzung hat, andererseits sich teils durch frühere Erfahrungen, teils durch fortgesetzte Prüfung der benutzten Einzeloperationen gesicherter Versuchsweisen bedient.

Der radioaktive Teil der Untersuchung befaßt sich eingehend mit der absoluten Ermittlung des Radiumgehalts des Versuchsmaterials unter weitgehender Berücksichtigung der möglichen Fehlerquellen und ihres möglichen Einflusses auf ältere Beobachtungen, wobei wir erneut Gelegenheit nehmen, auf die Vorteile der Schmelzmethode[2]) gegenüber der Untersuchung von Lösungen hinzuweisen. Eine besondere Untersuchung haben wir dem Einfluß des in Pechblenden meist sich findenden Schwefelgehalts gewidmet, deren Ergebnis uns das von Frl. Heimann und Hrn. Marckwald gewählte Lösungsverfahren nicht genügend einwandfrei erscheinen läßt, falls absolute Schwefelfreiheit nicht sicher nachgewiesen ist (vgl. unter II). Als Meßinstrument diente hier das Emanometer, dessen völlig sicheres und dabei schnelles Arbeiten durch frühere Beobachtungen[3]) festgestellt ist.

Im chemischen Teil der Untersuchung haben wir in wesentlicher Erweiterung aller bisherigen Beobachtungen besonderen Wert darauf gelegt, die Analyse mit aller Sorgfalt und mit Benutzung der

---

1) Dieselbe war bereits vor Erscheinen der Arbeit von Frl. Heimann und Herrn Marckwald (l. c.) weitgehend durchgeführt (vgl. A. Becker und H. Holthusen, Heidelb. Akad. d. Wiss. 1913, A, 6. Abh., S. 4) und konnte lediglich aus äußeren Gründen erst jetzt zum Abschluß gebracht werden. Vorversuche an allerdings nicht homogenen Pechblenden sind von Hrn. Holthusen, Heidelb. Akad. d. Wiss. 1912, A. 16. Abh., bereits mitgeteilt worden.

2) Vgl. H. Holthusen, Heidelb. Akad. 1912, A. 16. Abh. Siehe daselbst auch über die von Hrn. Joly und Hrn. Ebler angegebenen Schmelzmethoden.

3) A. Becker, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 30, 293, 1910; H. Holthusen, l. c.; A. Becker u. H. Holthusen, l. c.

sichersten analytischen Methoden [1]) nicht nur auf den Urangehalt, sondern auf sämtliche vorhandenen, chemisch faßbaren Bestandteile des Versuchsmaterials auszudehnen. Da dieses als primär, bzw. als sekundär unbeeinflußt, gelten muß und von uns nur in besonders ausgesuchten, soweit möglich von allen zufälligen Begleitsubstanzen befreiten und daher den natürlichen Verhältnissen entsprechenden homogenen Proben dem Versuch unterworfen wurde, so wird man die nachweisbaren Bestandteile mehr als notwendige, in gewissem Zusammenhang untereinander stehende und nicht lediglich als zufällige Bestandteile betrachten können [2]). Die Feststellung ihrer Mengenverhältnisse ist dann nicht ohne Interesse für die Frage nach einem etwaigen genetischen Zusammenhang. Bisher ist in dieser Hinsicht namentlich dem Vorkommen des Bleies in radioaktiven Mineralien Beachtung geschenkt worden. Die entsprechenden Untersuchungen [3]) vermögen aber keinesfalls einen einwandfreien quantitativen Beitrag zu dieser Frage zu erbringen, da sie sich meist weder auf primäre, noch auf homogene Erze beziehen und die Analyse sich immer nur auf einen Teil der in Betracht kommenden Elemente erstreckt. Unsere gegenwärtige Untersuchung stellt demgegenüber einen ersten Fall dar, in dem in unabhängigen Verfahren für das gleiche und klar definierte Mineral der Gehalt sowohl an Uran als auch an Radium und Blei festgestellt wird. Wenn wir die Analyse auch auf alle anderen Begleitelemente ausgedehnt haben [4]), so wollen wir damit nicht nur einen weiteren Beitrag liefern zur Kenntnis der normalen Zusammensetzung der Pechblenden, sondern experimentell gesichertes Material sammeln zur Behandlung von Problemen über die Beziehungen chemischer Elemente zueinander,

---

1) Wir weisen hier vor allem darauf hin, daß wir die wichtige Trennung von Uran und Eisen mit Hilfe der völlig zuverlässigen Hydroxylaminmethode durchgeführt haben im Gegensatz zu den meisten älteren Arbeiten, die sich der wenig zuverlässigen Ammonkarbonatmethode bedienen (vgl. I).

2) Ob eventuell noch Spuren „zufälliger" Bestandteile immerhin vorhanden sein könnten, läßt sich allerdings kaum entscheiden. Man würde hierzu jedenfalls eine größere Anzahl gleich sorgfältiger Analysen zusammenfassend betrachten müssen.

3) Vgl. B. Boltwood, Phil. Mag. (6) **9**, 613, 1905; Amer. Journ. of Science Oktob. 1905 und Febr. 1907; A. Holmes, Proc. Roy. Soc. **85** (A), 248, 1911; F. Zambonini, Rend. R. Acc. dei Linc. **20**, II, 131, 1911.

4) Wir haben nur von der Bestimmung des Heliumgehalts abgesehen, da es hierfür besonders unsicher ist, zu entscheiden, ob die nachweisbare und die tatsächlich gebildete Menge identisch sind.

die vielleicht in der Zukunft noch größeres Interesse bieten werden.

Die Wahl der Pechblende von Joachimsthal ist noch besonders vorteilhaft wegen ihres Mangels an Thorgehalt, wodurch nicht nur die Untersuchung erleichtert, sondern auch die Schlußfolgerungen vereinfacht und mehr gesichert werden, da es sich dann lediglich um Beziehungen der einzelnen Elemente zu Uran handeln kann.

Nach den Ergebnissen Herrn Marckwalds und seiner Mitarbeiter ist anzunehmen, daß unsere Resultate wenigstens bezüglich des durch sie festgelegten Zusammenhangs von Uran und Radium für alle homogenen Pechblenden zutreffend sein werden. Was die Auswertung des gefundenen Mengenverhältnisses für die Ermittlung der relativen Zerfallsgeschwindigkeiten beider Elemente betrifft, so stellen wir unser Ergebnis frei von Voraussetzungen lediglich als möglichen (Minimal-)Wert hin, obwohl wir nach dem Ausfall vergleichender Überlegungen (III.) kaum zweifeln, daß die Pechblenden tatsächlich einen Gleichgewichtszustand des Zerfalls von Uran und Radium darstellen.

Das Versuchsmaterial.

Die benutzte Uranpechblende war direkt aus Joachimsthal bezogen. Sie lag in mehreren größeren Stücken vor, die alle ein völlig kompaktes, schwarzglänzendes Aussehen hatten und meist bis auf kleine, deutlich erkenntliche Stellen gangartfrei waren. Unter ihnen wurden einige größere, völlig homogen aussehende Stücke ausgewählt, mehrmals zerkleinert und dann einzeln an mehreren Stellen, auch wenn keinerlei eingesprengte Fremdkörper zu erkennen waren, mit Hilfe der photographischen Platte geprüft. Die einwandfreien Stücke wurden dann weiter zerkleinert[1]), abermals einzeln ausgesucht und dann im Achatmörser fein gepulvert. Das im Gesamtgewicht von etwa 20 g erhaltene Pulver wurde intensiv vermengt und dann zu einem Teil für die chemische, zu einem anderen Teil für die radioaktive Analyse verwandt.

I. Chemische Analyse.

Es standen hierfür von dem vorhandenen Pulver 8,5 g zur Verfügung. Zur Prüfung der Genauigkeit wurde die Analyse zweimal

1) Die auf Vorschlag von Herrn Prof. Wülfing an solchen Stückchen vorgenommene Dichtemessung mit Pyknometer und nach der Suspensionsmethode ergab Werte zwischen 7,15 und 7,41 gr/cm³.

vollständig unabhängig durchgeführt. Kleinere Erzproben dienten der besonderen Bestimmung von Schwefel- und Wassergehalt.

Das feine Pulver zersetzte sich leicht beim Erwärmen mit starker Salpetersäure unter Verdünnung mit Wasser. Hierbei schied sich Kieselsäure gelatinös ab als Beweis dafür, daß sie in der Form eines Metallsilikats vorliegt. Bei ihrer Verflüchtigung mit Flußsäure und Schwefelsäure (nach der Wägung) hinterließ sie nur einige Milligramme Rückstand, dessen salzsaure Lösung mit der Hauptmetalloxydlösung vereinigt wurde.

Entfernung der Kieselsäure und die Sulfidfällung. — Die Kieselsäure muß in der Lösung und deren Filtrat durch mehrmaliges Abrauchen mit konz. Salpetersäure abgeschieden werden. Ein endgültiges Erhitzen des Trockenrückstands auf ca. 110° ist weniger ratsam, weil sich dabei eine relativ zu große Menge von in Säure unlöslichem Silikat regeneriert. Schließlich wird die Trockenmasse mit 9—10 ccm konz. Salzsäure durchtränkt, mit etwa 75 ccm Wasser verdünnt und einige Minuten auf dem Wasserbad bedeckt erwärmt; dann wird von der Kieselsäure abfiltriert, das Filtrat auf 400 ccm verdünnt und in die heiß zu haltende Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, wobei zunächst ein bräunlich gefärbter Niederschlag entsteht. Verdünnt man jetzt von neuem mit 150—200 ccm heißem Schwefelwasserstoffwasser, so schlägt sich nunmehr erst (unter Fortsetzung der Gaseinleitung) alles Blei nieder. Auf diese Art kann man besser das Mitfällen kleiner Mengen von Schwefeluran umgehen, als wenn man gleich anfangs die größtmögliche Verdünnung der Trennung zugrunde legt. Selbstverständlich kann auch der Gehalt der angewandten konz. Salzsäure oder ein anderer Umstand bei dem angegebenen Verdünnungsverhältnis eine Rolle spielen. Im gegenwärtigen Falle hatten gerade 9 ccm starke Salzsäure zur unmittelbaren Ausfällung der Schwefelwasserstoffmetalle genügt, so daß auf erneuten, reichlichen Zusatz von gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser keine Schwärzung mehr durch Nachfällung von Bleisulfid in der geklärten Flüssigkeit entstand.

Lösung der gebildeten Sulfide. — Der erhaltene Niederschlag wurde auf einem kleinen Filter gesammelt, mit Schwefelwasserstoff-Ammonnitratwasser ausgewaschen, das Filter sogleich auf einer großen Uhrschale glatt ausgebreitet, mit kochendem Wasser in eine Porzellanhenkelschale von 300 ccm Inhalt abgespritzt und darin mit 50 ccm einer 4 proz., aus chemisch reinem Natron selbstbereiteten Natriumsulfidlösung eine Stunde lang auf dem Wasserbad bedeckt digeriert.

Das Filter wurde für sich auf der Uhrschale wiederholt mit der heißen (im Proberohr aufkochen!) Sulfidlauge behandelt. Das restierende Gemenge von unlöslichen Sulfiden hat die unangenehme Eigenschaft, trübe durch das Filter zu laufen, was sich aber durch Zugabe von Natriumsulfidlösung beim Herausbefördern der Fällung aus der Schale und zum warmen Auswaschwasser vollkommen verhindern ließ. Zur richtigen Lösung des Niederschlags ist dieser so lange mit Salpetersäure zu erhitzen bzw. einzukochen, bis nur noch weißgelblicher Schwefel zurückbleibt; ebenso sind die rückständigen Filter sachgemäß auf der Uhrschale mit Salpetersäure 1 : 1 (im Proberohr aufgekocht!) zu behandeln, am Ende mit warmem, gesättigtem Bromwasser, womit man am schnellsten eine vollständige, sonst schwierige Lösung der Metallsulfide erreicht. Die mit dem Mikrobrenner im Porzellantiegel veraschten Filter ergaben auf diese Weise keine wägbaren Reste mehr.

Die Trennung von Blei und Wismut erfolgte nunmehr durch überschüssige Schwefelsäure in freie Salpetersäure und das gleiche Volumen Alkohol enthaltender Flüssigkeit, wobei kleinere Wismutmengen vollständig gelöst bleiben. Man darf aber den Bleisulfatniederschlag nicht zu lange stehen lassen und setzt anfänglich dem Aufsammel- und Waschwasser verdünnte Schwefelsäure hinzu, welche man später durch 50 proz. Alkohol wieder verdrängt. Das Filtrat wurde eingedampft, mehrmals mit roter, rauchender Salpetersäure, zum Schluß mit einem Gemenge von konz. Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd behandelt, die überschüssige Schwefelsäure meist abgeraucht und am Ende das mit Salzsäure aufgenommene Wismut durch ammoniakalisches Perhydrol gefällt.

Diese Fällung des Wismuts ist zweifellos die beste, welche wir besitzen, einmal der ausgezeichneten Filtriereigenschaften des Niederschlags, andererseits ihrer absoluten Vollständigkeit und ihrer charakteristischen fahlgelben Farbe wegen, welche auch in dem vorliegenden Falle den Beweis lieferte, daß wir es wirklich mit Wismut zu tun hatten, wohingegen die alte, immer noch sehr übliche, schleimige Fällung nur mit Ammoniak bzw. ammonkarbonathaltigem Ammoniak weit langsamer filtriert, keine absolute Ausscheidung gewährleistet und eher mit Tonerde, nicht direkt erkennbarem Bleihydroxyd und Kieselsäure verunreinigt bzw. verwechselt werden kann.

Das Ausglühen des Niederschlags zur Wägung geschieht am sichersten mit dem Mikrobrenner oder unter Einstellen des für die Veraschung benutzten Porzellantiegels in einen wenig größeren Metall-

tiegel. Auch empfiehlt sich hier die früher [1]) beschriebene Veraschungsmethode im Platintiegel.

Die Arsen- und die Antimonsulfidlösung wurde mit Salzsäure gefällt, längere Zeit auf dem Wasserbad stehen gelassen, filtriert, mit Ammonnitrat-Schwefelwasserstoffwasser ausgesüßt, mit Königswasser und Bromwasser wieder gelöst, fast eingetrocknet in steter Gegenwart von Salpetersäure, in Wasser unter Zusatz der nötigen Menge von Weinsäure gelöst und hierauf das Arsen in bekannter Weise mit Magnesiumchlorid gefällt. Dabei ist jeder unnötige Überschuß an letzterem und an Ammonsalzen zu vermeiden. Nötigenfalls ist der abfiltrierte bzw. schon gewogene Niederschlag nochmals zu lösen (in heißer salpetersäurehaltiger Salzsäure) und die Fällung unter Hinzufügung von 1 oder 2 Tropfen der Magnesiumchloridlösung zu wiederholen. Das Wägen und Glühen des Ammonium-Magnesium-Arseniats geschieht wie üblich [2]).

Das Arsen im Uranpecherz kann auch direkt nach der von Seidel und Jannasch geschaffenen einfachen Destillationsmethode [3]) bestimmt werden, wozu man den mit Salpetersäure erhaltenen Lösungsrückstand des Minerals nur mit kalter Salzsäure aufzunehmen und in den Kochkolben zu bringen braucht. — Ein Vorhandensein von Quecksilber in der Arsengruppe war durch Hydrazin oder Hydroxylamin nicht nachweisbar [4]).

Trennung von Uran und Eisen. — Das Filtrat des Schwefelwasserstoffniederschlags wurde bis auf ca. 100 ccm eingeengt und hierauf die Trennung von Uran und Eisen nach der Hydroxylaminmethode bewerkstelligt. Die Ausfällung des Eisens durch Ammoniak wurde so oft vorgenommen, bis das davon ablaufende Filtrat absolut farblos erschien, wozu jeweils vier Fällungen unter Zusatz von je 5, 2.5, 2 und 2 g Hydroxylaminchlorhydrat erforderlich sind. Die dritte Fällung lieferte bereits ein kaum merklich gelb erscheinendes Filtrat.

Man führt die Hydroxylaminfällung zweckmäßig in der Weise aus, daß man zu der schon warmen Flüssigkeit (50 bis 75 ccm) das

1) P. Jannasch, Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse, 2. Aufl., 1904, S. 245.

2) P. Jannasch, Leitfaden S. 78, oder im Neubauer-Tiegel. Für die Wägung im Gooch-Tiegel wurde zu Genaubestimmungen die Verwendung von Quarzwolle (bei sauren und ammoniakalischen Lösungen) in Vorschlag gebracht: P. Jannasch, Z. f. prakt. Chemie 78, 31, 1908.

3) P. Jannasch, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 43, 1219, 1910.

4) P. Jannasch, Leitfaden S. 132ff.

Hydroxylaminsalz hinzufügt, sodann einige Minuten aufkocht und schließlich unter Umrühren einen deutlichen Überschuß von starkem Ammoniak zutröpfelt, worauf man noch kurze Zeit auf dem Asbestdrahtnetz erhitzt, ehe man den Niederschlag auf ein geräumiges, weiches Filter [1]) gibt. Die ersten drei Fällungen brauchen nur drei- bis viermal richtig nachgewaschen zu werden; ferner läßt man die letzten haftenbleibenden Teilchen im Becherglas, da es ja wieder als das nächste Füllungsgefäß dient. Den Niederschlag auf dem Filter löst man in kochend heißer in einer Spritzflasche befindlichen Salzsäure 1 : 1 usf.

Bei einiger Übung kann man die Trennung gut im Laufe eines Vormittags vollenden. Sie ist eine absolute und völlig sichere, weil niemals Eisen mit in das Uranfiltrat hineingerät und ersteres nicht mehr die kleinste Spur von Uran einschließt, was man alles von der alten, einen schlechter filtrierbaren Niederschlag liefernden Ammonkarbonatmethode, bei der regelmäßig etwas Eisen mitgelöst bleibt, nicht wohl behaupten darf. Fällt man aber, wie das ebenfalls üblich ist, mit einem Gemisch von Ammonkarbonat und Ammonsulfid, so erhält man einen noch schlechter filtrierbaren, dazu umständlich wieder auflösbaren eventl. zinksulfid- und gipshaltigen Niederschlag, der für die hier in Rede stehende Trennung nichts weniger als rationell erscheint, während bei der Hydroxylaminmethode vollkommen scharfe und glatte Trennungsverhältnisse vorliegen [2]). Auch ist es eine nicht zu unterschätzende Annehmlichkeit des neuen Verfahrens, daß das geglühte Eisenoxyd ein homogenes Pulver darstellt, welches sich selbst nach langem starkem Glühen relativ rasch wieder in heißer Salzsäure löst und damit bequem quantitativ von etwa beigemengter darin unlöslicher Titansäure, Thorerde usf. trennbar ist.

Bestimmung des Urans. — Alle von der Eisenfällung herrührenden Filtrate werden in einer großen, etwa einen Liter fassenden Berliner Porzellanschale gesammelt und dann fast zur Trockne eingedampft. Man spritzt hierauf die Salzmasse mit kochendem Wasser auf dem Schalenboden zusammen, übergießt mit etwa 25 ccm konz. Salpetersäure und trocknet von neuem. Wiederholt man diese Operation mit entsprechenden geringeren Mengen Salpetersäure bzw. Hinzu-

1) Als besonders geeignet bewährten sich hier die früher (P. Jannasch u. Gottschalk, Z. f. prakt. Chemie **73**, 502, 1906) angegebenen Trichter mit langen und, was die Hauptsache ist, sehr engen Stielen, welche an der Ansatzstelle etwas eingeschnürt sind.

2) P. Jannasch u. F. Schilling, Z. f. prakt. Chemie **72**, 26, 1905.

fügung von konz. Salzsäure, so verflüchtigt sich alles Hydrazin und Ammonsalz[1]), worauf das Uran in der Kochhitze mit Ammoniak wenigstens zweimal gefällt wird. Es ist hierbei auf die Gegenwart einer reichlichen Menge von Ammoniumchlorid und überschüssigem Ammoniak zu achten, um etwa vorhandenes Zink und Kalk ordentlich in Lösung zu halten. Der Niederschlag läuft beim Auswaschen namentlich am Schluß trübe durch, was sich durch Benutzung einer ammoniakalischen 5 proz. Ammoniumnitratlösung als Waschflüssigkeit vermeiden läßt. Das Uran wurde zuerst als U_3O_8 und dann nach seiner Reduktion im Wasserstoffstrom als UO_2 gewogen. Bei letzterer Wägung muß bis zum konstanten Gewicht, d. h. am Schluß ziemlich kräftig, geglüht werden.

Zur Trennung von Zink und Kalk sind die Uranfiltrate einzutrocknen und wie oben zunächst durch Abrauchen mit konz. Salpetersäure möglichst von den beigemengten Ammonsalzen zu befreien. Enthalten diese auch Sulfat, so muß der zur Verflüchtigung dienenden Salpetersäure konz. Salzsäure ($^1/_3$ bis $^1/_2$ Volumenanteil) zugefügt werden.

Die Fällung des Zinks kann nachher in essigsaurer Lösung bei Gegenwart der erforderlichen Menge von Ammonazetat durch seine Ausscheidung als Sulfid mit Schwefelwasserstoffgas geschehen. Zu beachten ist langes Stehenlassen des Niederschlags auf dem Wasserbad, ferner die Auswaschung des Niederschlags mit warmer 5 proz. essigsaurer Schwefelwasserstoff-Ammon-Azetatlösung, weil es sonst trübe durchläuft, und am Ende eine nochmalige Behandlung des eingeengten Filtrats mit dem Gase. Kleine Mengen von Zinksulfid können direkt im Tiegel verglüht und durch Eintrocknen mit Ammonkarbonat usw. von der beigemengten Schwefelsäure befreit werden[2]).

Diese Trennung des Zinks vom Kalzium ist zuverlässig und genau. Bei größeren Zinkmengen würde das äußerst langsame Filtrieren der Fällung stören. Mangan darf gleichzeitig nicht in erheblichem Betrag vorhanden sein, weil es merklich mit ausfällt.

In dem Zinkfiltrat wurde der Kalk durch doppelte Fällung mit Ammonoxalat abgeschieden und als CaO gewogen. Durch Auswaschen mit einer Ammonoxalatlösung beugt man auch hier einem Trübedurchlaufen vor.

Bestimmung der Magnesia und der Alkalien. — Diese er-

1) P. Jannasch, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 45, 606, 1912.
2) P. Jannasch, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 45, 602, 1912.

folgte nach den Grundlagen der Silikatanalyse [1]). Einen großen Vorzug gegen das frühere Arbeiten bietet jetzt die neue Vertreibungsmethode der Ammonsalze durch bloßes Eintrocknen mit konz. Salpetersäure und am Ende mit Salzsäure. Soll hier jede denkbar mögliche Fehlerquelle infolge der Benutzung von Berliner Porzellanschalen ausgeschlossen sein, so bedient man sich zu dieser Operation einer großen glasklaren Quarzschale. Selbst die Platinschale bietet keine Garantie für eine versuchsfehlerfreie Ausführung der Bestimmungen, da auch das Platin bei anhaltender Behandlung mit Salzsäure, Vertreibung größerer Ammonsalzmengen usf. nicht unbedeutend angegriffen wird. Das Fortjagen von Ammonsalzmassen über freier Flamme ist nicht nur eine höchst zeitraubende, sondern auch mit Alkalichoridverlusten verbundene Arbeit, was bei dem Salpetersäure-Salzsäure-Verfahren vollkommen ausgeschlossen wird.

Die beste und rationellste Methode der Abscheidung der Magnesia aus dem Chloridgemisch durch Quecksilberoxyd ist hier nicht anwendbar, weil das vorliegende Salzgemisch auch Magnesiumsulfat enthält und sich letzteres damit nicht in flüchtiges Quecksilbersulfat und Magnesia umsetzt. Es gelang jedoch dem einen von uns bereits vor einigen Jahren, in dem Quecksilberoxalat eine diese Umsetzung quantitativ bewirkende Verbindung aufzufinden [2]).

Kali und Natron wurden mit Platinchlorid unter Anwendung von 80 proz. Alkohol getrennt [3]). Die bei der Analyse aufgefundenen Alkalien enthalten auch Lithium. Seine Menge war aber für eine quantitative Abscheidung zu gering.

Die Bestimmung des Wassers erfolgte durch seine Austreibung im Glührohr unter Vorlage eines Gemenges von Bleioxyd und Bleisuperoxyd [4]) und Aufsaugen desselben im vorgelegten Chlorkalziumrohr.

Schwefelbestimmung. — Das mit Bariumchlorid aus der salzsauren Lösung abgeschiedene Bariumsulfat konnte durch Zusatz von 3 g sulfatfreiem Hydrazinchlorid bis auf belanglose Spuren frei von mitgefälltem Eisen- und Uran-Bariumsulfat [5]) erhalten werden, welche Fällungsart sich seit langen Jahren im hiesigen praktischen Labora-

---

1) P. Jannasch, Prakt. Leitfaden S. 321.

2) Siehe P. Jannasch in K. Dölters Handbuch der Mineralchemie I, S. 356.

3) J. Morozewicz, Extrait du Bulletin de l'Académie de Cracovie 1906, S. 798.

4) P. Jannasch, l. c. S. 15.

5) P. Jannasch u. Richards, Z. f. prakt. Chemie **39**, 332, 1889.

toriumsbetrieb bewährt hat. Inzwischen ist aber von anderer Seite hierüber eine besondere Mitteilung gemacht worden.

Um das Vorhandensein von Schwefel in unserer Pechblende, das für die radioaktive Untersuchung bedeutungsvoll ist und von den Herren Marckwald und Russell[1]) in ihrer Pechblende nicht konstatiert werden konnte, vollkommen sicher zu stellen, haben wir noch eine besondere Untersuchung durchgeführt unter ausschließlicher Benutzung einer Spiritusflamme bei der Aufschließung des Erzes und der Fällung der Schwefelsäure (in einfachster Art ohne Zusatz von Hydrazinchlorid, wobei hier nur Spuren von Eisen als Ferri-Bariumsulfat mitfällen) und unter sorgfältigster Prüfung aller benutzten Reagenzien auf Schwefelsäurefreiheit. Es ergab sich hierbei kein wesentlicher Unterschied des aufgefundenen Schwefelgehalts gegenüber dem unter stets vorsichtiger Verwendung von Gasflammen erhaltenen Werte.

Die unbedeutenden in unserem Erz vorkommenden Manganmengen befanden sich teils beim Zink, teils beim Kalk. Sie wurden vom ersteren durch Perhydrol[2]) in Gegenwart kleinster Ammonsalzmengen abgeschieden und vom letzteren mit sehr verdünnter Essigsäure getrennt, wobei keine wägbaren Mengen des Mangans in Lösung gehen[3]).

Die Menge der vorhandenen seltenen Erden war zu gering zu einer quantitativen Trennung derselben. Auf Grund der bei ihnen beobachteten qualitativen Reaktionen enthalten sie nur sicher nachweisbar Titansäure.

Resultate:

1. Analyse:

Es lieferten 1,3056 g des Erzpulvers in Grammen:
0,0728 SiO_2, 0,0818 $PbSO_4$ = 0,0610 PbO,
0,0082 Bi_2O_3, 0,0174 $Mg_2As_2O_7$ = 0,0129 As_2O_5,
0,0036 seltene Erden, 0,0542 Fe_2O_3,
0,9598 UO_2 = 0,9976 U_3O_8, 0,0010 ZnO,
0,0018 Mn_3O_4 = 0,0017 MnO, 0,0396 CaO,
0,0008 MgO, 0,0108 K_2PtCl_6 = 0,00209 K_2O und
0,0298 $NaCl$ = 0,0158 Na_2O;
ferner gaben 0,6080 g Uranerz = 0,0606 $BaSO_4$ = 0,0083 S
und 0,5226 g Erz = 0,0170 H_2O.

1) W. Marckwald u. Al. S. Russell, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 44, 771, 1911.
2) Dölters Handbuch der Mineralchemie I, S. 306.
3) P. Jannasch, Prakt. Leitfaden, S. 319.

2. **Analyse:**

Es lieferten 1,2812 g angewandter Substanz in Grammen:

0,0649 SiO_2, 0,0806 $PbSO_4$ = 0,0593 PbO [1]),
0,0086 Bi_2O_3, 0,0142 $Mg_2As_2O_7$ = 0,0105 As_2O_5,
0,0066 seltene Erden, 0,0513 Fe_2O_3,
0,9488 UO_2 = 0,9862 U_3O_8, 0,0028 ZnO,
0,0006 Mn_3O_4, 0,0313 CaO, 0,0024 MgO,
0,0188 K_2PtCl_6 = 0,0036 K_2O und
0,0286 $NaCl$ = 0,0151 Na_2O;
ferner gaben 0,5236 g Uranerz = 0,0434 $BaSO_4$ = 0,0066 S.

Aus diesen Werten berechnet sich die nachstehende prozentische Zusammensetzung des untersuchten Uranpecherzes:

	1. Analyse:	2. Analyse:	
U_3O_8 =	76,41 Proz.	76,82 Proz.	
Fe_2O_3 =	4,15 „	4,00 „	
PbO =	4,67 „	4,63 „	
Bi_2O_3 =	0,63 „	0,67 „	
As_2O_5 =	0,99 „	0,82 „	
Sb =	Spuren	Spuren	
ZnO =	0,08 „	0,22 „	
MnO =	0,13 „	0,04 „	
SiO_2 =	5,57 „	5,07 „	
CaO =	3,03 „	2,45 „	
MgO =	0,13 „	0,19 „	
K_2O =	0,16 „	0,28 „	
Na_2O =	1,21 „	1,19 „	
seltene Erden =	0,43 „	0,52 „	
H_2O =	3,25 „	3,25 „	(aus 1. Analyse)
S =	1,37 „	1,15 „	
	102,21 Proz.	101,30 Proz.	
$S:O$ =	0,68 „	0,57 „	
Summe =	101,53 Proz.	100,73 Proz.	

II. Radioaktive Analyse.

Zur quantitativen Analyse des Radiumgehalts unserer Pechblende wurde die Methode der Emanationsmessung mit Hilfe des Emanometers

1) Das Bleioxyd ist noch nach dem bisherigen Atomgewicht des Bleies berechnet worden. Über Uranblei und Thorblei siehe K. Fajans, „Die Radioelemente und das periodische System“ in „Die Naturwissenschaften“ **2**, 429 u. 463, 1914.

benutzt, über die bereits in einer früheren Arbeit[1]) eingehend berichtet worden ist. Diese Methode setzt einerseits den Anschluß der Emanometerangaben an absolute Radiummengen, andererseits die Möglichkeit einer vollständigen Abtrennung der in gemessener Zeit im betreffenden Präparat gebildeten Emanation voraus. Beides erfordert die Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln, auf die ebenfalls bereits hingewiesen worden ist, und die wir daher im nachfolgenden nur soweit näher zu betrachten haben werden, als dies die durch das besondere Versuchsobjekt gegebenen speziellen Verhältnisse gebieten.

1. Eichung des Meßinstruments.

Obwohl das benutzte Instrument bereits früher unter Zugrundelegung zweier käuflicher Radiumpräparate und des von der Verkaufsstelle (K. K. Montanamt in Wien) angegebenen Gehalts geeicht worden ist, hielten wir es mit Rücksicht auf den Zweck unserer gegenwärtigen Untersuchung für wichtig, eine Neueichung vorzunehmen auf Grund eines vom Institut für Radiumforschung der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien direkt geeichten Normalpräparats. Es stand hierfür ein Radiumchloridpräparat[2]) mit einem Gehalt von 24,55 mg Radium met. zur Verfügung, aus dem von Herrn Dr. Ramsauer, wissensch. u. techn. Mitarbeiter des Radiol. Instituts, unter Benutzung aller Vorsichtsmaßregeln zwei kleinere Teile für unsere Untersuchung entnommen und durch Vergleich der γ-Strahlung untereinander, mit dem übrigen Teil und dem ursprünglichen Gesamtpräparat[3]) auf ihren Radiumgehalt untersucht wurden[4]). Es ergab sich hierbei

für Präparat P_1 ein Gehalt von 2,144 mg *Ra* met.,
„ „ P_2 „ „ „ 2,249 mg *Ra* met.

mit einem möglichen Fehler von $\pm$ 0,5 Proz. Unsere spätere Nachprüfung ebenfalls mit Hilfe der γ-Strahlung ergab für das Verhältnis der Radiummengen von P_2 und P_1 1,0504 gegen 1,0490 der obigen

---

1) A. Becker u. H. Holthusen, Heidelberger Akad. 1913, A.. 6. Abh.

2) Dasselbe war dem Radiologischen Institut von Herrn Rittergutsbesitzer Dr. Fleischer gestiftet worden.

3) Es wurde hierbei besonderer Wert darauf gelegt, daß die Wirkung der verschiedenen Präparate im Meßraum stets sehr nahe die gleiche war, so daß Fehler infolge etwa nicht vollständiger Sättigungsströme nicht zu befürchten waren.

4) Nach Eintreten des radioaktiven Gleichgewichtszustands in den abgeschlossenen Präparaten.

Angabe, also innerhalb der vorhandenen Genauigkeit völlige Übereinstimmung.

Diese Präparate wurden nun einzeln der Herstellung von Normallösungen zugrunde gelegt, so daß wir auf diese Weise Anschluß der Pechblendeuntersuchungen an zwei in der Herstellung völlig voneinander unabhängige Normalpräparate gewinnen und daher die Sicherheit der Feststellungen prüfen konnten.

Zur Aufnahme der Lösungen dienten Schliffkölbchen aus Jenaglas von etwa 100 ccm Inhalt, die mehrere Tage lang mit jeweils in Jenaglas frisch destilliertem Wasser, dann mit ebensolchem Wasser unter Zusatz von reiner Salzsäure und wenig Chlorbarium, schließlich wieder mit reinem destilliertem Wasser ausgekocht und hierauf scharf getrocknet wurden. Die Präparatgläschen wurden ebenfalls mehrmals mit angesäuertem destilliertem Wasser gewaschen, dann mittels einer Pinzette entstöpselt und mit dem Glasstöpsel in den Glaskolben geworfen, dann mit mehrmals destilliertem Wasser, reiner Salzsäure und etwas Chlorbariumlösung übergossen, über dem Wasserbad erwärmt, tüchtig umgeschüttelt und hierauf 1 bis 2 Tage sich selbst überlassen.

Von den beiden so erhaltenen Lösungen L_1 und L_2 ausgehend, wurden zwei weitere Normallösungen L_3 und L_4 hergestellt, die zum Teil direkt zur Entnahme der Eichlösungen dienten, zum Teil eine weitere Verdünnung für die Zwecke der Eichung erfuhren. Alle quantitativen Teilungen erfolgten durch exakte Wägung, so daß die hierbei mögliche Ungenauigkeit 0,1 Prozent nicht überschreitet.

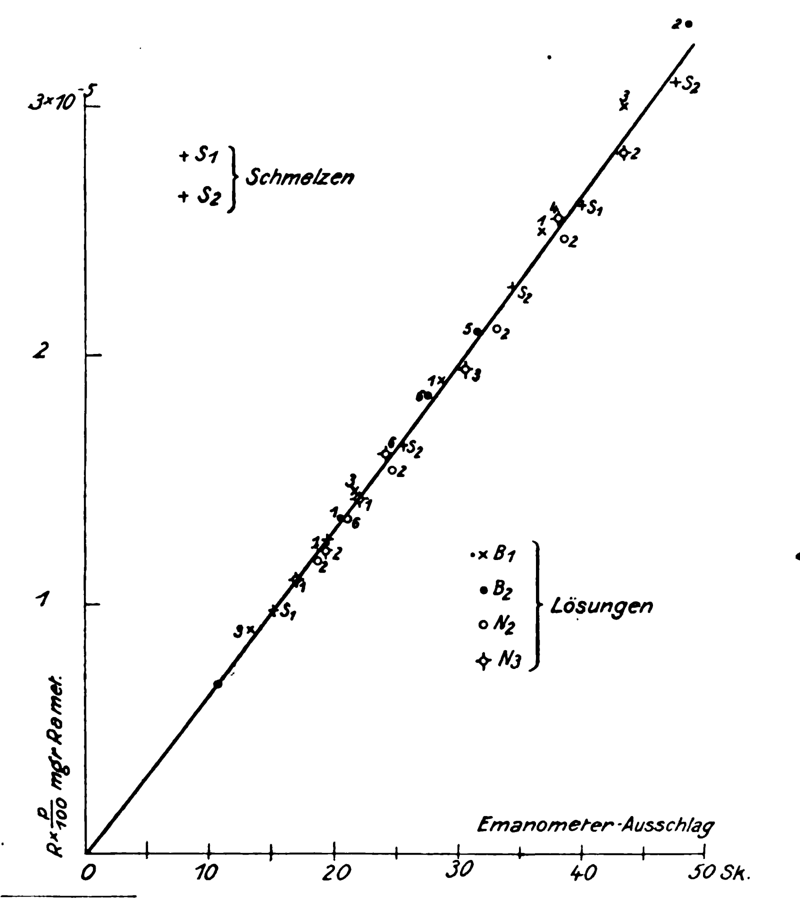
Zur Aufnahme der Eichlösungen dienten in der wie oben beschriebenen Weise sorgfältig vorpräparierte, abschmelzbare Gluckerfläschchen, wie wir sie bereits früher benutzt haben.

Obwohl kaum anzunehmen war, daß bei den eingehaltenen Vorsichtsmaßregeln eine für die Emanationsabgabe der Lösungen störend in Betracht kommende Fehlerquelle noch vorhanden sein sollte, wurde doch noch zur Prüfung von jeder der beiden Ausgangslösungen je ein festes Eichpräparat hergestellt, das nach der Schmelzmethode zur Untersuchung kam. Eine abgewogene Menge der Ausgangslösung wurde zu diesem Zweck in einen der früher beschriebenen Nickeltiegel gebracht, dort durch Schwefelsäure- und Chlorbariumzusatz in Sulfat verwandelt und mit Hilfe von Soda und Lithiumkarbonat in eine leichtflüssige, klare Schmelze überführt, die in den oben genannten ähnlichen Glasröhren aus schwer schmelzbarem Glas zur Untersuchung kam.

Zur Eichung wurden im wesentlichen die folgenden Präparate benutzt:

B_1	Lösung	aus	L_3	enthaltend	0,0002570	mg *Ra*	met.
B_2	„	„	L_4	„	0,0001173	„ „	„
N_2	„	„	L_3 [1])	„	0,0000789	„ „	„
N_3	„	„	L_4	„	0,0000931	„ „	„
S_1	Schmelze	„	L_3	„	0,0001421	„ „	„
S_2	„	„	L_4	„	0,0001670	„ „	„

Nachdem die Methode der Eichung in einer vorhergehenden Arbeit[2]) eingehend beschrieben worden ist, können wir uns hier auf die Angabe der Resultate beschränken, die die folgende Kurve übersichtlich



1) Entnommen einer Lösung $L_3 a$, die durch weitere Verdünnung eines größeren Teils von L_3 erhalten worden war.

2) A. Becker und H. Holthusen, l. c. S. 10.

enthält. Die Abszissenwerte stellen für den in Betracht gekommenen Meßbereich die Skalenangaben des Emanometers dar, die Ordinaten die zugehörigen Werte von $\frac{R \cdot p}{100}$, d. i. derjenigen Radiummenge, für welche die gemessene Emanationsmenge die Gleichgewichtsmenge ist. Hierbei bezeichnet R die wirklich vorhandene Radiummenge, p den Grad der Erholung der Emanation in Prozenten des möglichen Maximalbetrags.

Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden meist mehrere benachbarte Kurvenpunkte zu einem Mittelwert vereinigt, der mit Hinzufügung der Anzahl der betreffenden Einzelwerte in der Figur eingetragen ist[1]).

Den Pechblendeuntersuchungen ist die ausgleichende Kurve zugrunde zu legen, aus der die kleinen, geringfügigen Abweichungen der einzelnen Eichpräparate eliminiert sind. Sie liefert jeweils die Werte von $R \frac{p}{100}$, aus denen bei Berücksichtigung der Erholungsdauer die wirklich vorhandene Radiummenge R zu berechnen ist. Beachtenswert ist noch die gute Übereinstimmung der mit Lösungen und Schmelzen erhaltenen Resultate, die einen Zweifel an der Einwandsfreiheit unserer Lösungen ausschließt.

2. Pechblendeuntersuchungen.

A. Lösungen.

Zur Untersuchung von Erzlösungen wurde jeweils ein kleiner Teil des Erzpulvers in einem vorpräparierten Gluckerfläschchen abgewogen, dann mit Säure übergossen und bis zur vollständigen Lösung des Erzes bei geeigneter Verdünnung mit frisch destilliertem Wasser erwärmt. Nach der Abkühlung wurde mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe ein filtrierter Luftstrom etwa 10 Minuten lang durch die Lösung gesaugt, das Fläschchen hierauf abgeschmolzen und die Nachbildung der Emanation nach einer gemessenen Zeit untersucht. Ein Verlust an gelöstem Radium konnte auf diese Weise jedenfalls nur innerhalb des betreffenden Gluckerfläschchens stattfinden, sei es durch Einwirkung der Glaswandung oder durch Reaktionen der chemischen Bestandteile der Lösung selbst.

Ein merklicher und sich sofort geltend machender Einfluß der Glaswand konnte nach früher gewonnener Kenntnis nur dann erwartet

1) Um das Emanometer dauernd zu prüfen, sind die Eichversuche abwechselnd mit den Pechblendeuntersuchungen durchgeführt worden.

werden, wenn sie Sulfate enthielte. Da alle in Betracht kommenden unmittelbar vor ihrer Verwendung frisch geblasenen Fläschchen mehrmals mit salzsäurehaltigem destilliertem Wasser ausgekocht wurden, ist dies ausgeschlossen. Dagegen war ein Einfluß chemischer Reaktionen der Bestandteile der Lösung nicht von vornherein unmöglich, um so weniger, als die chemische Analyse Schwefelgehalt des Erzes festgestellt hatte. Dieser Einfluß mußte durch Variation der Versuchsweise näher untersucht werden.

Um mit möglichst wenig Substanzmenge auszukommen, wurden diese orientierenden Versuche mit einer statischen Methode an Stelle der sonst gebräuchlichen Durchströmungsmethode ausgeführt. Der Zerstreuungsraum des Emanometers wurde hierzu durch einen evakuierbaren Kondensator von 1,5 l Inhalt ersetzt, der nach jeweiliger Evakuation zur Aufnahme der gesamten in bestimmter Zeit im Präparat gebildeten Emanationsmenge diente. Zu deren Einführung wurden die Gluckerfläschchen direkt an eine mit geeigneter Verengung versehene Ansatzröhre des Kondensators angeschlossen. Die Messung der Emanationsmenge erfolgte dann relativ durch die Beobachtung des nach etwa 3 Stunden sich konstant einstellenden Fadenganges des Elektrometers. Wir geben diese Werte im folgenden in Skalenteilen pro Sekunde.

a) Lösung in reiner Salzsäure.

Wird unsere Pechblende in reiner Salzsäure gelöst, so entwickelt sich deutlich riechbar Schwefelwasserstoff, und Bleipapier wird stark geschwärzt. Der nachgewiesene Schwefelgehalt liegt also offenbar zum großen Teil in Form von Sulfiden vor. Die Auflösung in Salzsäure vermag daher jedenfalls die Hauptmenge des Schwefels aus der Lösung zu entfernen und damit die Bildung von Schwefelsäure, die die Radiumuntersuchung in erheblichem Maße störend beeinflussen könnte, weitgehend zu verhindern. Die Auflösung in Salzsäure erfolgt zwar sehr langsam, kann aber bei längerem Erhitzen so weit geführt werden, daß nur noch geringe Spuren eines gelblich-weißen sandigen Rückstandes bleiben. Die Untersuchung einer solchen Lösung, die in einem zuvor nur mit Salzsäure und destilliertem Wasser mehrfach ausgekochten Gluckerfläschchen sich befand, ergab die folgenden Resultate (siehe Tabelle I).

b) Lösung in reiner Salpetersäure.

Bei der Lösung der Pechblende in Salpetersäure ist keine Schwefelwasserstoffentwicklung nachzuweisen, und es wird offenbar die ge-

Tabelle I.

B_{10} enthaltend 0,0601 g Pechblende.

Erholung der Emanation	Skalenteile per Sekunde für die Gleichgewichts-emanation von	
	0,0601 g	1 g
Proz.		
13,3	2,128	35,47
28,4	2,116	35,21
15,6	2,160	35,94
20,8	2,159	35,92
	Mittel	35,63

samte Schwefelmenge in Schwefelsäure oxydiert. Die Emanationsentwicklung muß in diesem Fall beeinträchtigt werden. Die Resultate zweier Untersuchungen sind die folgenden:

Tabelle II.

B_{11}. 0,0541 g Blende

Erholung der Emanation	Sk/Sek. für Gleichgew.-Emanat. von 1 g Blende.
Proz.	
20,4	35,34
15,8	35,32
30,2	35,62
Mittel	35,43

B_{12}. 0,0748 g Blende

Erholung der Emanation	Sk/Sek. für Gleichgew.-Emanat. von 1 g Blende.
Proz.	
11,6	35,27
16,6	35,36
19,9	35,74
16,5	35,48
Mittel	35,46

Die zweite Lösung unterscheidet sich von der ersten durch einen geringen Zusatz an Bariumchlorid. Dessen Gegenwart ist also ganz ohne Einfluß. Aber auch verglichen mit der Lösung in Salzsäure zeigt sich kein wesentlicher Einfluß des Lösungsmittels.

Zur Untersuchung der Ursache hiervon wurde eine weitere Variation der Lösungsweise vorgenommen.

c) Lösung in reiner Salzsäure mit nachfolgendem Salpetersäurezusatz.

Nimmt man an, daß die anfängliche Lösung in Salzsäure zwar den Schwefel aus der Lösung entfernt, aber noch einen kleinen Teil an radio-

aktiver Substanz ungelöst läßt, so wird der nachfolgende Zusatz von Salpetersäure diese Reste lösen, ohne jetzt noch zu Schwefelsäurebildung Anlaß zu geben. In diesem Falle wäre dann eine Steigerung des nachweisbaren Radiumgehalts zu erwarten. Der Versuch ergab:

Tabelle III.

B_{13}. 0,0586 g Blende.

Erholung der Emanation	Sk/Sek. für Gleichgew.-Emanat. von 1 g Blende.
Proz.	
13,35	36,94
16,6	36,40
18,2	37,54
16,9	36,35
17,7	36,35
Mittel	36,72

Wir ersehen in der Tat eine Steigerung der Wirkung um etwa 3 Proz. und nehmen an, daß im gegenwärtigen Falle ein merklicher Sulfateinfluß nicht mehr besteht. Diese Annahme wird gestützt durch besondere Versuche, in denen einer derart hergestellten Lösung eine bekannte Menge reiner Radiumlösung zugesetzt und die Gesamtwirkung exakt als Summe der Einzelwirkungen erkannt wurde, während ein Parallelversuch mit einer reinen Salpetersäurelösung eine Verringerung der Summenwirkung um etwa 2 Proz. ergab.

Nachdem uns hierdurch die geeignete Lösungsweise charakterisiert erscheint, wurde eine Reihe quantitativer Versuche mit solchen Lösungen nach der alten Durchströmungsmethode vorgenommen. Dabei war noch der etwaige Einfluß der bleibenden Rückstände auf die Emanationsabgabe der Lösungen näher zu untersuchen.

Uranpechblendepräparat Bl_1.

Das benutzte Gluckergefäß wurde mehrmals mit destilliertem Wasser[1]) und reinster Salzsäure, dann mit verdünnter Salzsäure und Bariumchloridzusatz ausgekocht, dann sofort getrocknet[2]) und mit

1) Das hier und in allen weiteren Untersuchungen benutzte Wasser ist käufliches destilliertes Wasser, das in einem Destillierapparat aus Jenaglas nochmals frisch destilliert wurde.

2) Die Lösung konnte also noch von der Wandung Spuren von Chlorbarium aufnehmen.

0,506 g Erzpulver beschickt. Die Lösung erfolgte mittels konzentrierter Salzsäure und nachfolgender Salpetersäure, worauf mit destilliertem Wasser verdünnt wurde. Die Pechblende löste sich vollständig; es blieb aber ein flockiger, rein weißer Niederschlag von Kieselsäure.

Die Emanationsmessung ergab:

Tabelle IV.

Salzsäure-Salpetersäurelösung von 0,506 g Pechblende, mit Niederschlag.

Nr.	Proz. Erholung p Proz.	Emanometerangabe Sk.	Vorhandene Radiummenge R mg
1	26,2	40,0	$100,4 \times 10^{-6}$
2	16,6	27,8	108,4
3	20,8	34,8	109,0
4	11,15	19,1	109,8
5	7,8	14,0	112,8
6	9,8	16,7	109,2
7	5,95	10,3	107,6
8	11,3	19,2	109,7
9	29,8	45,9	103,0
10	20,2	34,9	112,6
11	16,5	26,5	103,7
12	15,2	24,0	102,0
13	17,7	30,1	110,1
14	19,0	31,9	108,8
		Mittel	$107,6 \times 10^{-6}$

d. i. $212,6 \times 10^{-6}$ mg *Ra* pro 1 g Pechblende.

Die Einzelwerte zeigen relativ beträchtliche Schwankungen, offenbar wegen der Gegenwart der Kieselsäurefällung, die jedenfalls teilweise infolge Adsorption von Emanation in ähnlicher Weise wirken wird, wie dies früher für Kohle beobachtet worden ist. In der Tat macht sich die Tendenz geltend, daß bei Versuchen mit langer Erholungsdauer relativ weniger, bei darauf folgenden Versuchen mit kurzer Erholung relativ mehr Emanationswirkung vorhanden ist.

Es war zu erwarten, daß die Entfernung des Niederschlags zu größerer Regelmäßigkeit der Beobachtungen führt; andererseits war hierdurch zu entscheiden, ob in der Fällung gleichzeitig Radium gebunden ist, so daß die vorstehenden Resultate noch als gefälscht zu betrachten wären. Das Gluckerfläschchen wurde zu diesem Zweck über

ein säurefreies Filter in ein neues ebenfalls vorpräpariertes Fläschchen entleert und mehrmals mit wenig destilliertem Wasser in letzteres nachgespült. Die erneute Emanationsmessung der Lösung ergab:

Tabelle V.

Salzsäure-Salpetersäurelösung von 0,506 g Pechblende, filtriert.

Nr.	Proz. Erholung p Proz.	Emanometerangabe Sk.	Vorhandene Radiummenge R mg
15	15,7	27,7	$114{,}0 \times 10^{-6}$
16	15,5	26,7	110,3
17	4,83	9,1	115,9
18	11,9	20,8	112,6
19	19,2	33,0	110,9
20	20,3	35,5	111,0
21	26,2	44,1	110,7
22	30,0	50,0	109,0
		Mittel	$111{,}8 \times 10^{-6}$

d. i. $220{,}9 \times 10^{-6}$ mg *Ra* pro 1 g Pechblende.

Die Regelmäßigkeit der Wirkung hat in der Tat zugenommen. Da außerdem der Durchschnittswert der Ergebnisse um 4 Proz. gestiegen ist, so ist der Kieselsäure zwar Adsorption eines kleinen Teils der gebildeten Emanation, aber kaum ein Festhalten merklicher Radiummengen zuzuschreiben; denn durch Entfernen der Fällung wäre dann kaum eine Steigerung der Wirkung zu erwarten gewesen.

Um den letzteren Fall näher zu prüfen, wurde die auf ihrem Filter ausgewaschene Kieselsäure mit diesem getrocknet und dann in die Metallschale des Zerstreuungsraums des Emanometers eingeführt zur Messung der α-Strahlenwirkung der Substanz. Es ergab sich eine Fadenwanderung von 1,2 Sk. pro 2 Min., d. i. 0,01 Sk./Sek., also noch merkliche Radioaktivität. Der Vergleich mit der von in entsprechend dünner Schicht eingeführten Pechblende erzeugten Wirkung ließ erkennen, daß die Gesamtwirkung der Kieselsäure derjenigen von 2,5 mg Blende gleichkommt, daß in ihr also im Maximum 0,5 Proz. der Radiummenge der Gesamtprobe enthalten sein könnte.

Um zu entscheiden, welcher Teil der Kieselsäurewirkung tatsächlich dem Radiumgehalt zuzuschreiben ist, wurde die Kieselsäure samt Filter mit dem Filterrückstand einer späteren Untersuchung von 1,107 g Pechblende (siehe Bl_5 und Bl_7) vereinigt und mit diesem einer

mehrstündigen Sodakochung unterworfen. Das Gemenge wurde hierauf mit Wasser in ein Filter gespült, letzteres sorgfältig ausgewaschen, dann mit verdünnter Salzsäure übergossen, die direkt von einem Gluckerfläschchen aufgenommen wurde.

Die mehrfache Untersuchung der Salzsäurelösung ließ selbst bei Erholungen von 60 Proz. keine Emanationswirkung von mehr als 0,1 Skalenteilen, entsprechend einem Radiumgehalt von $1{,}6 \times 10^{-7}$ mg, erkennen. Die Wirkung des noch bleibenden Filterrückstands ging allerdings von 1,3 Sk. pro 1 Min. auf 1 Sk. pro 5 Min., d. i. 0,00333 Sk. pro Sekunde, entsprechend derjenigen von etwa 1 mg Blende, zurück. Diese Restwirkung ist offenbar ebenso wie der größte Teil der Wirkung der Kieselsäurerückstände überhaupt einem Gehalt an späteren Zerfallsprodukten der Emanation und nicht an Radium zuzuschreiben. Das geht auch daraus hervor, daß eine deutliche zeitliche Zunahme der Filterwirkung nicht zu erkennen war.

Wir schließen daraus, daß die Gegenwart der Kieselsäure in einer Pechblendelösung zwar die Regelmäßigkeit und Vollständigkeit der Emanationsabgabe stört, daß sie aber für die Messung sehr merkliche Radiummengen ($>$ 0,5 Proz.) den Lösungen nicht entzieht.

Es kann aus diesen Beobachtungen noch ein weiterer Schluß gezogen werden. Würde sich in der Lösung, namentlich durch Aufnahme von Barium, noch eine Ausscheidung eines unlöslichen Sulfats gebildet haben, so hätten sich jedenfalls die gröberen Bestandteile derselben mit der Kieselsäure auf dem Filter sammeln müssen. Die geringfügige Strahlung des Filters läßt erkennen, daß eine solche filtrierbare Ausscheidung radioaktiver Substanz in wesentlichem Betrag nicht erfolgte.

Um noch zu entscheiden, wie weit etwa die Wandung des Gluckergefäßes Radium gebunden haben könnte, wurde das Glas, nachdem der Inhalt in ein zweites Gefäß filtriert worden war, im Mörser gepulvert und hierauf im Zerstreuungsraum auf α-Strahlenwirkung untersucht. Das Pulver zeigte sich hierbei völlig inaktiv.

Es blieb noch zu untersuchen, welchen Einfluß die aus der Lösung von der hindurchstreichenden Luft aufgenommenen Säuredämpfe, wenn sie auch durch längeres Auskochen der Lösung großenteils entfernt waren, auf die beobachtbare Leitfähigkeit des Gases und infolgedessen auf die quantitativen Messungen besitzen könnten. Der Zerstreuungsraum wurde hierzu mit einem schwachen radioaktiven Präparat beschickt und darauf abwechselnd mit frischer Luft und mit durch einige Kubikzentimeter konz. Salpetersäure oder Salzsäure geperlter

Luft gefüllt. Die beobachtete Leitfähigkeit zeigte in allen Fällen keine Verschiedenheiten, die mehr als 0,5 Proz. der Gesamtwirkung betragen hätten. Ein entsprechendes Ergebnis fand sich, als die Wirkung einer wässerigen und der gleichen später mit Salpetersäure versetzten Radiumlösung miteinander verglichen wurden.

Uranpechblendepräparat Bl_2.

Das benutzte Gluckergefäß wurde ebenso behandelt wie für Bl_1 angegeben, dann aber vor Einfüllen des Erzpulvers noch mehrmals mit destilliertem Wasser ausgekocht, so daß kaum noch Spuren von Bariumsalz vorhanden blieben. Die Lösung der Erzprobe von 0,847 g erfolgte wiederum mit Salzsäure und **Salpetersäure**, wobei wieder die erwähnte flockige Ausscheidung auftrat, die durch genügende Verdünnung zu einem kleinen Teil zurückging.

Die Emanationsmessung ergab [1]):

Tabelle VI.

Salzsäure-Salpetersäurelösung von 0,847 g Pechblende.

Nr.	Proz. Erholung p Proz.	Emanometerangabe Sk.	Vorhandene Radiummenge R mg
1	10,6	29,6	$181{,}1 \times 10^{-6}$
2	4,5	13,1	184,4
3	12,5	34,7	180,8
4	4,6	13,0	178,3
5	14,4	39,6	$180{,}5 \times 10^{-6}$
6	16,9	47,0	183,4
7	12,3	35,1	186,2
8	4,6	13,4	184,8
9	13,9	39,0	184,2
10	3,7	11,2	189,2
11	15,8	44,6	186,1
12	11,2	32,2	186,6
13	11,2	32,4	187,5
14	16,5	46,8	186,7
		Mittel	$185{,}5 \times 10^{-6}$

d. i. $219{,}0 \times 10^{-6}$ mg *Ra* pro 1 g Pechblende.

---

1) Die vier ersten Messungen beziehen sich auf die Lösung mit Niederschlag, die übrigen Messungen, aus denen allein das Mittel gebildet wurde, auf die filtrierte Lösung.

Die Abwesenheit von Barium im gegenwärtigen Fall führt in Übereinstimmung mit den früheren Versuchen zu keiner wesentlichen Änderung des Resultats.

Uranpechblendepräparat Bl_3.

Ein wie vorstehend behandeltes Gluckerfläschchen wurde mit 0,291 g Erzpulver beschickt, welches sich in konzentrierter Salzsäure bis auf einen feinkörnigen, schwärzlichen Niederschlag mit grüner Farbe löste.

Die mehrfache Untersuchung dieser Lösung ergab eine Emanationsentwicklung, die um etwa 6 Proz. hinter der erwarteten zurückblieb. Es wurde darauf der Lösung konzentrierte Salpetersäure hinzugefügt, welche den gebliebenen Rückstand bis auf wenige flockige Ausscheidungen auflöste, die entstandene gelbe Lösung dann filtriert und zusammen mit der Waschflüssigkeit des Filters neu untersucht.

Tabelle VII.

Salzsäure-Salpetersäurelösung von 0,291 g Pechblende, filtriert.

Nr.	Proz. Erholung p Proz.	Emanometerangabe Sk.	Vorhandene Radiummenge R mg
1	17,0	16,8	$63,5 \times 10^{-6}$
2	27,0	27,0	64,8
3	29,0	28,1	62,7
4	32,4	31,8	64,2
5	30,8	30,1	63,6
6	29,8	28,5	62,1
		Mittel	$63,5 \times 10^{-6}$

d. i. $218,2 \times 10^{-6}$ mg *Ra* pro 1 g Pechblende.

Uranpechblendepräparate Bl_5 und Bl_7 [1]).

Mit Verwendung von Bechergläsern aus Jenaglas, die mehrfach mit salzsaurem destillierten Wasser vorbehandelt waren, wurde eine neue Salzsäure-Salpetersäurelösung von 1,107 g Erzpulver hergestellt, dann filtriert [2]) und in zwei Teilen — Bl_5 enthaltend 0,443 g Blende, Bl_7 enthaltend 0,664 g Blende — auf ihren Radiumgehalt untersucht.

1) Die hier nicht aufgeführten Präparate Bl_4 und Bl_6 dienten anderen orientierenden Versuchen.

2) Die gesonderte Untersuchung des Niederschlags auf Radium siehe unter Bl_1.

Tabelle VIII.

Salzsäure-Salpetersäurelösung von 0,448 g Pechblende, filtriert.

Nr.	Proz. Erholung p Proz.	Emanometerangabe Sk.	Vorhandene Radiummenge R mg
1	14,3	21,9	$98,7 \times 10^{-6}$
2	16,4	24,0	94,5
3	15,3	22,9	96,7
4	17,2	25,7	96,5
5	14,0	20,8	95,7
6	17,6	25,9	94,9
7	14,0	21,6	99,3
8	20,2	30,8	99,0
		Mittel	$96,9 \times 10^{-6}$

d. i. $218,7 \times 10^{-6}$ mg *Ra* pro 1 g Pechblende.

Tabelle IX.

Salzsäure-Salpetersäurelösung von 0,664 g Pechblende, filtriert.

Nr.	Proz. Erholung p Proz.	Emanometerangabe Sk.	Vorhandene Radiummenge R mg
1	11,3	26,3	$150,4 \times 10^{-6}$
2	13,5	30,2	145,2
3	15,8	35,0	144,3
4	12,1	28,1	150,4
5	4,27	10,3	150,0
6	14,8	33,4	146,0
		Mittel	$147,7 \times 10^{-6}$

d. i. $222,4 \times 10^{-6}$ mg *Ra* pro 1 g Pechblende.

Die gute Übereinstimmung aller auf die gleiche Gewichtsmenge der benutzten Pechblende berechneten Versuchsresultate sprechen gegen die Annahme einer wesentlichen bisher nicht beachteten Fehlerquelle. Um aber dennoch noch eine weitere und sichere Prüfung zu erbringen, war es bedeutungsvoll, den völlig einwandsfreien Weg der Untersuchung von Schmelzen zu einer definitiven Entscheidung zu wählen.

Dieser Weg ist dem von Frl. Gleditsch gewählten sowohl seiner größeren Einfachheit als seiner größeren Sicherheit wegen jedenfalls vorzuziehen. Denn wenn diese sich vom Einfluß einer Sulfatbildung

dadurch zu befreien sucht, daß sie das gesamte Radium in Sulfat verwandelt und dieses dann durch Sodakochung in salzsäurelösliches Karbonat überführt, so muß sie einerseits mit der Umständlichkeit der vollständigen Verwandlung des Sulfats rechnen und andererseits vor der Lösung des Karbonats eine so gründliche Auswaschung desselben voraussetzen, daß lösliche Sulfate auch nicht mehr in Spuren in die Salzsäurelösung gelangen können.

Wenn demgegenüber die Herren Marckwald und Russell als Lösungsmittel der Pechblende konzentrierte Schwefelsäure anwenden, so bleibt unbestimmt, ob nicht das Überführen der Emanation aus der zum Sieden erhitzten Säure in ein Wassergasometer zu geringer Kondensation und daher gesteigertem Emanationsverlust führt, wie wir ihn früher[1]) in Fällen beobachtet haben, in denen wässerige Radiumlösungen in das Wassergasometer des Emanometers ausgekocht wurden.

Es bliebe auch noch der erforderliche Nachweis, daß das Radium tatsächlich vollständig in der Schwefelsäure gelöst wird. Wir halten diesen um so mehr als notwendig, als die vollständige Übereinstimmung der von Frl. Heimann u. Herrn Marckwald ausgeführten Lösungen in Salpetersäure und in konz. Schwefelsäure mit unseren Erfahrungen bei Salpetersäurelösungen nicht gut in Einklang steht, es sei denn, daß alle ihre Pechblenden schwefelfrei gewesen wären, was leider nicht erwähnt wird.

Was die von Frl. Heimann und Herrn W. Marckwald benutzte, an sich einwandsfreie Methode der γ-Strahlmessung betrifft, so setzt sie einerseits vollständige Thorfreiheit der untersuchten Mineralien, andererseits gleichen Sättigungsgrad des Leitungsstromes im Meßraum für das zu messende und das Normalpräparat voraus. Das ist streng erfüllt, wenn die zu vergleichenden Stromstärken sehr nahe gleich groß sind. Wie weit dies auch noch genügend zutrifft, wenn die letztere Voraussetzung nicht besteht, lassen die genannten Beobachtungen leider nicht erkennen.

B. Schmelzen.

Die Herstellung der zu untersuchenden Schmelzen geschah in folgender Weise:

Das zu untersuchende Erzpulver wurde in einem gut ausgekochten Bechergläschen aus Jenaglas mit Salpetersäure und etwas Salzsäure gelöst und die Lösung dann verdünnt, so daß nur ein geringer flockiger

---

1) A. Becker u. H. Holthusen, l. c. S. 19.

Niederschlag erhalten blieb. Barium kam absichtlich nicht hinzu, um keine Fällung etwa vorhandenen Sulfats zu veranlassen.

Da feine Bariumsulfatniederschläge sich schwer klar filtrieren lassen, wurde ein Filter aus doppeltem Schwedenpapier zunächst mehrfach mit kleinen inaktiven Barytmengen beschickt, bis eine völlig klare Filtrierung zu erkennen war, und dann getrocknet. In dieses Filter kam sodann verdünnte Schwefelsäure, dazu einige Kubikzentimeter der Pechblendelösung und unmittelbar darnach einige Tropfen verdünnten Chlorbariums. In dieser Weise wurde schließlich die gesamte Erzlösung mit dem Niederschlag und der Spülflüssigkeit über das Filter gegossen. Das für das Auge völlig klare Filtrat wurde schließlich unter abermaligem Zusatz von Schwefelsäure und Chlorbarium ein zweites Mal durch das Filter geschickt.

Es zeigte sich, daß das Filtrat in diesem Falle niemals mehr eine nachweisbare Spur von Radioaktivität aufwies.

Das Filter wurde zusammengefaltet, am Platindraht verascht und dann in einem Nickeltiegel früher beschriebener Art mit geschmolzener Soda und Lithiumkarbonat zu einer klaren Schmelze verschmolzen. Der Tiegel wurde schließlich nach seiner Abkühlung in ein schwer schmelzbares Glasrohr mit Zuführungsröhren eingeschmolzen und dann nach bestimmten Erholungspausen in bekannter Weise untersucht.

Da bei diesem Verfahren jeder Verlust an Radium ausgeschlossen war, sind diese Messungen als einwandsfreie Ermittlungen des vorhandenen Radiumgehalts anzusehen.

Die Ergebnisse der Emanationsmessung sind die folgenden:

Tabelle X.

Schmelze enthaltend 0,500 g Pechblende.

Nr.	Proz. Erholung p Proz.	Emanometerangabe Sk.	Vorhandene Radiummenge R mg
1	9,8	16,7	$109,3 \times 10^{-6}$
2	14,2	24,8	112,5
3	18,1	30,6	109,7
		Mittel	$110,5 \times 10^{-6}$

d. i. $221,0 \times 10^{-6}$ mg *Ra* pro 1 g Pechblende.

Tabelle XI.

Schmelze enthaltend 0,480 g Pechblende.

Nr.	Proz. Erholung *p* Proz.	Emano-meterangabe Sk.	Vorhandene Radiummenge *R* mg
1	16,0	27,0	$109,3 \times 10^{-6}$
2	19,6	32,2	106,5
3	27,9	45,3	107,2
4	12,9	21,2	105,6
		Mittel	$107,15 \times 10^{-6}$

d. i. $223,3 \times 10^{-6}$ mg *Ra* pro 1 g Pechblende.

Tabelle XII.

Schmelze enthaltend 0,375 g Pechblende.

Nr.	Proz. Erholung *p* Proz.	Emano-meterangabe Sk.	Vorhandene Radiummenge *R* mg
1	17,6	23,3	$85,3 \times 10^{-6}$
2	22,4	28,0	80,6
3	19,3	24,3	82,8
4	15,7	20,4	83,4
		Mittel	$83,0 \times 10^{-6}$

d. i. $221,3 \times 10^{-6}$ mg *Ra* pro 1 g Pechblende.

Diese Werte sind im Durchschnitt um etwa 1 Proz. höher als die mit Lösungen erhaltenen.

III. Folgerungen.

Für den Zusammenhang zwischen Uran- und Radiumgehalt unserer Pechblende ergibt sich folgendes:

Nimmt man den Mittelwert der beiden chemischen Analysen für U_3O_8 zu 76,61 und setzen wir für das Atomgewicht des Urans den neuerdings von Hrn. Hönigschmid[1]) zu 238,17 festgelegten Wert, so findet sich der Urangehalt der Pechblende zu 64,97 Proz. Durch Hinzunahme des gefundenen Radiumgehalts ergibt sich:

1) O. Hönigschmid, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 452, 1914. Durch Zugrundelegung des internationalen Wertes 238,5 würde das obige Resultat nur um 0,01 Proz. verändert werden.

a) Aus Lösungen $\frac{Ra}{Ur} = 3{,}400 \times 10^{-7}$
3,371
3,358
3,366
3,423

Mittel **3,383 × 10⁻⁷** ± 1,0 Prozent

b) Aus Schmelzen $\frac{Ra}{Ur} = 3{,}402 \times 10^{-7}$
3,437
3,406

Mittel **3,415 × 10⁻⁷** ± 0,7 Prozent.

Der letztere Wert, den wir als endgültiges Ergebnis unserer diesbezüglichen Beobachtungen betrachten, ist um etwas über 2 Proz. höher als der von Frl. Heimann und Hrn. Marckwald angegebene. Für die Beurteilung dieser Abweichung ist hervorzuheben, daß die gegenwärtige Untersuchung einen wenn auch kleinen Einfluß sowohl von unlöslichen Ausscheidungen als von geringem Sulfatgehalt auf die Emanationsabgabe von Lösungen nachgewiesen hat, der die gesamte Abweichung gegenüber der genannten Arbeit, in der dieser Einfluß nicht hervortritt, erklären dürfte, ohne daß es erforderlich erscheint, eine Verschiedenheit der zugrunde gelegten Normalpräparate anzunehmen. Im Hinblick auf die leichte Veränderlichkeit radioaktiver Lösungen ist diese Feststellung für die Beurteilung der Genauigkeit beider Resultate wertvoll. Es wäre hierbei allerdings vorausgesetzt, daß die ebenfalls maßgebende Größe des Urangehalts in beiden Fällen mit gleicher Genauigkeit ermittelt worden wäre.

Die Zerfallskonstante des Urans. — Wenn Uran und Radium in unserer Pechblende im radioaktiven Gleichgewicht sich befinden, so ist

$$\lambda_{Ur} = \lambda_{Ra} \frac{238{,}17}{225{,}95} \cdot \frac{Ra}{Ur},$$

wenn die Zerfallskonstanten mit λ bezeichnet werden, und $\frac{Ra}{Ur}$ das Gewichtsverhältnis beider Elemente im Gleichgewichtszustand darstellt, das wir mit dem neu gefundenen Wert identifizieren. Setzen wir noch für $\lambda_{Ra} = 1{,}26 \times 10^{-11}$ [sec⁻¹][1]), so findet sich

1) St. Meyer, Wiener Ber. **122**, 1085, 1913.

$$\lambda_{Ur} = 1{,}26 \times 10^{-11} \frac{238{,}17}{225{,}95} \cdot 3{,}415 \times 10^{-7}$$

$= 4{,}53 \times 10^{-18}$ [sec^{-1}] und entsprechend die Halbwertszeit $T_{Ur} = 4{,}85 \times 10^9$ Jahre.

Durch Vergleich der α-Strahlenemission von Uran und Radium findet sich nach den Angaben der Herren Rutherford und Geiger[1]) $\lambda_{Ur} = 4{,}57 \times 10^{-18}$ [sec^{-1}] und nach Herrn Meyer (l. c.) $\lambda_{Ur} = 4{,}41 \times 10^{-18}$ [sec^{-1}].

Die Beantwortung der Frage nach dem radioaktiven Gleichgewicht zwischen Uran und Radium wird durch die vorstehend erkennbare nahe Übereinstimmung der direkt beobachteten und der aus der Untersuchung der Strahlung der Einzelelemente ableitbaren Mengenverhältnisse[2]) wesentlich erleichtert. Aber auch die bisher gewonnene Kenntnis der einzelnen Zerfallsstufen gibt einen direkten Einblick. Da der direkte experimentelle Nachweis der Radiumbildung aus Uran trotz Hrn. Soddys Versuchen noch nicht als geglückt gelten kann, ist man genötigt, in der Zerfallsreihe zwischen Uran und Radium einen oder mehrere Zwischenkörper mit langer Lebensdauer anzunehmen. Die bisherige Kenntnis des Uranzerfalls führt, unter Beifügung der Halbwertszeiten, zu folgendem Bild:

$Ur\,I$	$\longrightarrow$ $Ur X_1$	$\longrightarrow$ $Ur X_2$	$\longrightarrow$ $Ur\,II$	$\longrightarrow$ Ion.	$\longrightarrow$ Ra $\longrightarrow$
$4{,}8 \times 10^9$ J.	24,6 Tage	1,15 Min.	$1{,}2 \times 10^6$ J.?	$1{,}3 \times 10^5$ J.?	1730 J.

Die bisher schlechthin als Uran bezeichnete Muttersubstanz erscheint hier als *Ur I.* Zwischen ihr und Radium finden sich, wie man erkennt, noch 2 Elemente mit relativ großer Lebensdauer, die allerdings bisher nur angenähert ihrer Größenordnung nach als bekannt gelten kann.

Sieht man von den übrigen kurzlebigen Produkten ab, so kann für die Betrachtung der zeitlichen Verhältnisse der radioaktive Zerfall von *Ur I* in *Ra* als unter 4 Elementen sich abspielend angesehen werden. Ist N_1^0 die beim Beginn der Uranumwandlung vorhandene Anzahl Atome, N_1, N_2, N_3, N_4 die zur beliebigen späteren Zeit t vorhandene Atomzahl der 4 Elemente und sind

$$\lambda_1 = 4{,}5 \times 10^{-18}\ [\text{sec}^{-1}]$$
$$\lambda_2 = 1{,}8 \times 10^{-14}$$
$$\lambda_3 = 1{,}7 \times 10^{-13}$$
$$\lambda_4 = 1{,}26 \times 10^{-11}$$

1) E. Rutherford u. H. Geiger, Phil. Mag. (6) 20, 691, 1910.

2) Da die Werte von λ_{Ur} nahe übereinstimmen, so gilt dies rückwärts auch für die maßgebenden Werte $\frac{Ra}{Ur}$.

die Zerfallskonstanten derselben, so ist die zur Zeit t vorhandene Radiummenge, wie bekannt,

$$N_4 = N_1{}^0 \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \left\{ \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_4 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_2 - \lambda_1)} - \right.$$

$$- \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_4 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_2 - \lambda_1)} +$$

$$+ \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_4 - \lambda_3)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_1)} -$$

$$\left. - \frac{e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_4 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_1)} \right\}$$ [1].

Setzt man den Differentialquotienten dieses Ausdrucks nach der Zeit gleich Null, so ergibt sich hieraus diejenige Zeitdauer, nach welcher nach Maßgabe der angegebenen Konstanten Uran und Radium in den radioaktiven Gleichgewichtszustand gelangen. Die Überlegung zeigt, daß für die Größe dieser Zeit vornehmlich die Substanz *Ur II* mit ihrer besonders langen Lebensdauer maßgebend ist. Es findet sich, daß Uran und Radium zur Herstellung des Gleichgewichts einer Zeit von rund $1{,}5 \times 10^7$ Jahren benötigen. Es ist dies ein Wert, der gegenüber dem geologischen Alter der in Betracht kommenden Formationen klein erscheint, so daß hiernach kaum am tatsächlichen Vorhandensein des Gleichgewichts in den primären Uranmineralien zu zweifeln sein wird.

Von Interesse ist in dieser Hinsicht noch die nähere Betrachtung des **Bleigehalts** unserer Pechblende. Nehmen wir an, daß der gesamte Bleigehalt des Erzes die Folge des radioaktiven Zerfalls des Urans wäre, so müßte das ermittelte Mengenverhältnis beider Elemente für alle primären Uranerze nahe gleichen Alters dasselbe sein. Der von uns gefundene Wert [2])

$$\frac{Pb}{Ur} = \frac{4{,}315}{64{,}97} = 0{,}0664$$

trifft tatsächlich sehr nahe zusammen mit Ergebnissen früherer Unter-

1) Unter der Voraussetzung, daß zur Zeit $t = 0$ lediglich die Muttersubstanz in der Menge $N_1{}^0$ vorliege. Da über die ursprüngliche Bildung dieser Substanz nichts bekannt ist, kann allerdings nicht mit Sicherheit gesagt werden, daß diese Voraussetzung mit den natürlichen Verhältnissen in Einklang steht.

2) Berechnet unter Zugrundelegung des internationalen Atomgewichtswertes 207,1.

suchungen [1]), die aber ihrer geringen Einwandsfreiheit wegen weitere Schlüsse nicht zulassen. Halten wir aber den genetischen Zusammenhang fest und setzen außerdem in Übereinstimmung mit der Beobachtung fest, daß die Zerfallskonstante des Bleies jedenfalls beträchtlich geringer ist als diejenige des Urans, so läßt sich die Zeitdauer berechnen, welche zur Bildung der gefundenen Bleimenge erforderlich gewesen wäre. Nennen wir nämlich das zur Zeit t nach Beginn des Uranzerfalles beobachtete Mengenverhältnis von *Pb* und *Ur*, ausgedrückt in Atomzahlen, *P*, so muß, falls wir, da es uns nur um die Größenordnung zu tun ist, annehmen, daß das Blei unmittelbares Zerfallsprodukt von Uran sei, die Beziehung gelten

$$t = \frac{\log (P + 1)}{\log 2} \cdot T,$$

wo *T* die Halbwertszeit des Urans darstellt. Man findet hieraus, daß zur Bildung der beobachteten Bleimenge eine Zeit von $0{,}5 \times 10^9$ Jahren erforderlich wäre, die also wieder groß ist im Vergleich zu derjenigen Zeit, die das Eintreten des Gleichgewichtszustandes zwischen Uran und Radium verlangt. Verglichen mit den bisherigen, auf anderer Grundlage [2]) beruhenden Annahmen über das Alter geologischer Formationen ist diese Zeit, die wir infolge unserer vereinfachenden Voraussetzung noch als Minimalwert ansehen müssen, außerordentlich groß. Bei der Beurteilung des etwaigen Genauigkeitswertes der verschiedenen Angaben ist jedenfalls zu beachten, daß die Wahrscheinlichkeit der Voraussetzungen, auf die wir hier nicht näher eingehen, diejenige unserer gegenwärtigen Berechnung kaum erreichen, jedenfalls nicht übersteigen dürfte.

Bezüglich der Mengenverhältnisse der übrigen in der Pechblende festgestellten Elemente beschränken wir uns auf den Hinweis auf die früher (I) gegebene Zusammenstellung.

---

1) Nach A. Holmes, Proc. Roy. Soc. **85**, 248, 1911, liegen diese zwischen 0,041 und 0,068. Vgl. auch C. F. Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie 1875 u. 1895.

2) Vgl. z. B. W. Thomson, Trans. Edinb. Phil. Soc. **23**, 157, 1864 und Popular lectures Bd. 2, 1894 ($0{,}1 \times 10^9$ Jahre). J. Groll, Am. Journ. **29**, 20 u. 138, 1884 ($0{,}0025 \times 10^9$). W. Upham, Am. Journ. **45**, 209, 1893 ($0{,}028 \times 10^9$ Jahre). J. Step u. F. Becker, Neues Jahrb. f. Min. II, 1905, 350. E. Kayser, Lehrbuch der allgemeinen Geologie, 1912, S. 60. Wir verdanken die Kenntnis eines Teils dieser Arbeiten dem liebenswürdigen Hinweis von Herrn Prof. Wülfing.

Heidelberg, 30. Dezember 1914.

(Eingegangen 7. Januar 1915.)

Berichte.

Freie organische Radikale.

Von **P. Lipp.**

Mit 2 Figuren.

Allgemein bekannt sind die schon 1849 von Kolbe unternommenen klassischen Versuche, durch Elektrolyse eine wäßrige Lösung von essigsaurem Kali zu zerlegen [1]). Die Reaktionsprodukte waren dabei ein Kohlenwasserstoffrest, Kohlendioxyd und Alkalihydroxyd:

$$2\,CH_3 \cdot \overset{-}{COO} \,|\, \overset{+}{K} + 2\,H \cdot OH \rightarrow 2\,CH_3 - \; + 2\,CO_2 + 2\,KOH + H_2 .$$

Ursprünglich glaubte man in dem Kohlenwasserstoffrest $2(CH_3-)$ das freie Methylradikal CH_3-, also den längst gesuchten, bei Umsetzungen der Methanderivate meist unverändert bleibenden Komplex mit einer freien Kohlenstoffvalenz vor sich zu haben. Man hielt ihn für verschieden von dem durch Reduktion von Jodäthyl, $C_2H_5 \cdot J$, mit Zink erhaltenen Kohlenwasserstoff CH_3-CH_3, dem sogenannten „Äthylwasserstoff" (heute Äthan genannt). Gerhardt und Laurent sprachen sich zwar aus theoretischen Gründen für die Identität beider Kohlenwasserstoffe aus; aber erst Schorlemmer wies sie experimentell nach (1864) und befestigte damit den Glauben an die Nichtexistenzfähigkeit freier Radikale mit einer unabgesättigten Valenz oder, anders ausgedrückt, mit scheinbar dreiwertigem Kohlenstoff.

Dieser Glaube war längst zur festen Überzeugung geworden, bis er 1900 durch die Aufsehen erregende Mitteilung M. Gombergs über die merkwürdigen Eigenschaften des Hexaphenyläthans gründlich erschüttert wurde. Die Herstellung dieses Kohlenwasserstoffes war ursprünglich in der Absicht unternommen worden, das Verhalten seines Hexanitroproduktes gegen Natriumäthylat zu studieren, da dies ein gewisses Interesse bot als Analogon zum Tetranitro-tetraphenylmethan [2]).

1) Annal. d. Chem. **69**, 257, 1849.

2) Ich sehe in diesem Referate ab von einer historisch getreuen Entwicklung des Tatsachenmaterials und der theoretischen Anschauungen darüber. Beides hat nur soweit Berücksichtigung gefunden als es von allgemeinerem Interesse und auf die valenztheoretischen Anschauungen des Chemikers umgestaltend eingewirkt hat. Eine ausgezeichnete, lückenlose Bearbeitung des Gegenstandes besitzen wir in J. Schmidlin, „Das Triphenylmethyl". Stuttgart 1914.

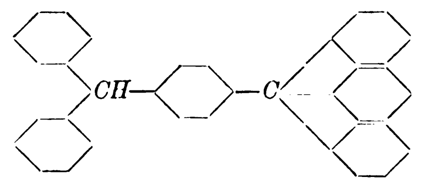
Die Hexaaryläthane.

(Darstellung, Dissoziationsfähigkeit und Konstitution).

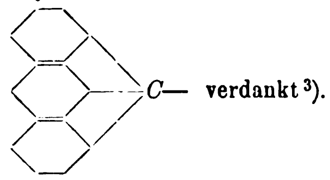
Aus Analogiegründen war zu erwarten, daß das Hexaphenyläthan

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> C - C <\!\! \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

genau so beständig sei wie partiell phenylierte Kohlenwasserstoffe der Grenzreihe. Seine Darstellung sollte daher nach den allgemein hierfür gültigen Methoden gelingen. Die Anwendung der Fittigschen Methode auf Triphenylmethyl-bromid führte nicht zum Ziele[1]. Ullmann und Borsum reduzierten dann Triphenylmethylchlorid in Eisessiglösung mit Zink bei Anwesenheit von etwas Salzsäure und Zinnchlorür und erhielten dabei in geringer Menge einen Kohlenwasserstoff, der in Zusammensetzung und Molekulargewicht dem Hexaphenyläthan entsprach und sich als sehr beständig erwies[2]. Tschitschibabin konnte jedoch zeigen, daß dieses vermeintliche Hexaphenyläthan in Wirklichkeit Benzhydryl-tetraphenyl-methan



darstellt, also seine Entstehung einer Umlagerung des intermediär auftretenden Triphenylmethyls



verdankt[3].

Alle Versuche, dem Triphenylmethylbromid bzw. -chlorid direkt Halogen zu entziehen mittels fein verteilter Metalle in wasserfreien Lösungsmitteln, führten zu einem Produkt, das man wegen seiner merkwürdigen Eigenschaften anfänglich als freies Triphenylmethyl ansah, das aber, wie man jetzt weiß, das wahre Hexaphenyläthan darstellt.

Schüttelt man Triphenylmethylchlorid in benzolischer Lösung mit

1) Elbs, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **17**, 700, 1888.

2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **35**, 2877, 1902.

3) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **37**, 4708, 1904.

Quecksilber oder „molekularem“ Silber in trockener Kohlendioxydatmosphäre, so entsteht sehr bald eine orangefarbige Lösung, die beim Eindunsten unter Luftabschluß den Kohlenwasserstoff farblos auskristallisieren läßt. Der Vorgang ist dabei folgender:

$$(C_6H_5)_3 \vdots C\cdot \; Cl \quad Cl \cdot C \vdots (C_6H_5)_3 =$$
$$+$$
$$Ag \quad Ag$$
$$(C_6H_5)_3 \vdots C - C \vdots (C_6H_5)_3 + 2\,AgCl.$$

Daß durch das Metall nicht etwa eine Halogenwasserstoffabspaltung bewirkt wird, wie von verschiedenen Seiten eingewendet wurde, ist deshalb ausgeschlossen, weil bei Verwendung absolut trockener Lösungsmittel kein Wasserstoff als Nebenprodukt entweicht [1]). Der Kohlenwasserstoff entspricht also seiner empirischen Zusammensetzung nach der Formel $[(C_6H_5)_3 \vdots C]_x$. Wäre er nun wirklich das zuerst vermutete Triphenylmethyl, so könnte die Molekulargewichtsbestimmung darüber entscheiden. Die ersten dahin zielenden Versuche wurden nach der Gefriermethode in geschmolzenem Naphtalin (F. 80°) vorgenommen [2]) und ergaben die Werte 330 und 372, während Triphenylmethyl 243 verlangt, Hexaphenyläthan aber 486. Eine große Reihe von Bestimmungen, die dann später von Gomberg und Cone mit reinsten Materialien und großer Sorgfalt in den verschiedensten Lösungsmitteln ausgeführt wurden [3]), lieferten einen Mittelwert von 477, womit die doppelte Molekularformel als endgültig festgestellt betrachtet werden durfte; denn wenn auch der Einwand einer Assoziation z. B. beim Benzol oder Naphtalin, die doppeltes Molekulargewicht hätte vortäuschen können, von vornherein nicht von der Hand zu weisen war, so scheint dieser doch bei den übrigen zur Verwendung gelangten Lösungsmitteln (Nitrobenzol, Dimethylanilin, *p*-Bromtoluol, Phenol) ausgeschlossen.

Schon Gomberg und Cone war es aufgefallen, daß die Molekulargewichtsbestimmungen in Naphtalin aus der Reihe herausfielen; sie ergaben, wie die beiden ersten oben angeführten, stets niedrigere Werte. Die einfachste und nächstliegende Erklärung für diese Erscheinung ist die, anzunehmen, daß in der Wärme eine partielle Dissoziierung des Hexaphenyläthans in zwei Moleküle Triphenylmethyl stattfindet. Diese Erklärungsmöglichkeit haben Gomberg und Cone zuerst in Betracht

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **34**, 2726, 1901.
2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **34**, 2731, 1901.
3) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **37**, 2037, 1904.

gezogen[1]; besonders betont hat sie später Wieland[2]. Schlenk und Mair haben dann, vom gleichen Gedankengang ausgehend direkt den Gehalt kochender benzolischer Hexaphenyläthanlösungen an Triphenylmethyl zu bestimmen gesucht, indem sie aus dem Molekulargewichtswerte, den die ebullioskopische Methode in Benzol gab, den Dissoziationsgrad errechneten. Sie fanden als Mittel mehrerer Bestimmungen 26,7 Proz. monomolekulares Triphenylmethyl (bei 80°).

Gegen diese Experimente ist zwar von Schmidlin der Einwand erhoben worden[3], daß sie nur dann vollkommen überzeugend wären, wenn die Differenz zwischen den Werten der ebullioskopischen und kryoskopischen Bestimmungen an ein und demselben Material zur Berechnung herangezogen würde. Die von Schlenk und Mair vorgenommenen ebullioskopischen Bestimmungen könnten nicht ohne weiteres mit den kryoskopischen Werten von Gomberg und Cone verglichen werden, da beide Versuchsreihen mit Triphenylmethylproben verschiedenen Reinheitsgrades durchgeführt seien. Schmidlin suchte diese Lücke durch eigene Experimente auszufüllen; sie haben jedoch bis jetzt zu keiner Entscheidung geführt[4]. Trotz dieses Einwandes darf man wohl schon aus dem Ergebnis der Mol.-Gewichtsbestimmung den Schluß ziehen, daß der Kohlenwasserstoff $(C_6H_5)_3 \vdots C - C \vdots (C_6H_5)_3$ beim Erwärmen in benzolischer Lösung auf 80° etwa zu $^1/_4$ dissoziiert in das freie Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3 \vdots C-$.

Aufs beste gestützt wird die Annahme der leichten Dissoziationsfähigkeit des Hexaphenyläthans durch optische Untersuchungen seiner Lösungen, die J. Piccard ausgeführt hat[5]. Lösungen des farblosen Hexaphenyläthans sind schon bei gewöhnlicher Temperatur gelb gefärbt. Beim Erwärmen findet eine deutliche Farbvertiefung statt, die man nach den mitgeteilten Beobachtungen über die parallel damit verlaufenden Mol.-Gewichtsänderungen als eine Verschiebung des in der Lösung vorhandenen Gleichgewichts zwischen mono- und bimolekularer Form zugunsten der monomolekularen auffassen darf.

Eine ähnliche Gleichgewichtsverschiebung findet nun beim Verdünnen von Hexaphenyläthanlösungen statt. Würde es sich nämlich

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 37, 2049, 1904.
2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 42, 3029, 1909.
3) „Triphenylmethyl", S. 74.
4) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 45, 3180, 1912. — Vgl. ferner Schlenk, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 46, 1481, 1913 und Schmidlin, „Triphenylmethyl", S. 74.
5) Annal. d. Chemie 381, 347, 1911.

in den Lösungen um ein Gleichgewicht isomerer Komponenten, einer gefärbten und einer farblosen, handeln, so müßten diese Lösungen dem Beerschen Gesetze folgen, d. h. ihre Farbintensität dürfte sich beim Verdünnen in zylindrischen Gefäßen in der Durchsicht nicht verändern; denn das Verhältnis der Konzentrationen der beiden Komponenten ist konstant und damit auch die Farbe; sie ist unabhängig von der Verdünnung. Tatsächlich tritt aber beim Verdünnen absolut ätherischer 5proz. Hexaphenyläthanlösungen im Kolorimeter eine Farbvertiefung von Hellgelb nach Tief-orange ein. Diese Erscheinung läßt sich nur so deuten, daß man einen mit dem Verdünnen fortschreitenden Zerfall der Hexaphenyläthan-Moleküle in freies Triphenylmethyl annimmt. Das Konzentrationsverhältnis der beiden Gleichgewichtskomponenten bleibt in diesem Falle nicht gleich, die Lösung reichert sich an der monomolekularen Form, der die tief-orange Farbe zukommt, an.

Diesen Schlußfolgerungen schienen anfänglich die Erfahrungen zu widersprechen, die Hantzsch am Acetessigester, also einem Falle von Isomeriegleichgewicht, in Hexanlösungen machte[1]). Seine Absorptionsmessungen ergaben zunächst eine Abweichung vom Beerschen Gesetz in dem Sinne, daß sich mit zunehmender Verdünnung die stärker absorbierende Enolform anzureichern schien. Eine solche optische Anomalie besteht aber in Wirklichkeit nicht, da sich bei der Wiederholung der Versuche herausstellte, daß sie durch minimale Verunreinigungen der erstmals verwendeten Materialien verursacht wurde. Ähnlich ging es auch noch in einigen anderen Fällen von Isomeriegleichgewichten, die anfänglich dem Beerschen Gesetz zu widersprechen schienen.

Der einzige Einwand, den man gegen die Beweisführung Piccards[2]) allenfalls erheben könnte, ist der, daß man annimmt, es handle sich bei den gelben Hexaphenyläthanlösungen dennoch um ein Isomerenpaar, das bei den von Piccard angewandten Konzentrationen eben sein Lösungsgleichgewicht noch nicht erreicht hatte. Die experimentelle Prüfung der Berechtigung einer solchen Annahme steht noch aus.

Optische und Mol.-Gewichtsbestimmungen führen also mit ziemlicher Sicherheit zu der Anschauung, daß Hexaphenyläthan beim Lösen sehr leicht partiell dissoziiert in das intensiv gelb gefärbte Triphenylmethyl. Daß es sich dabei tatsächlich um ein Gleichgewicht handelt, zeigen besonders deutlich die Erscheinungen, die man beim Lösen von Hexaphenyläthan beobachtet. Der farblose Kohlenwasserstoff löst sich

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **43**, 3049, 1910; **44**, 1772, 1911.
2) Arch. Sc. phys. nat. Genève **1913**, S. 368.

in fein verteiltem Zustand in Benzol, Chloroform und anderen indifferenten Solventien zunächst vollkommen farblos; erst nach einigen Sekunden tritt die charakteristische Gelbfärbung des freien Triphenylmethyls auf. Dieses besitzt vermöge seiner freien Kohlenstoffvalenz stark ungesättigte Eigenschaften; es vermag schon mit Luftsauerstoff fast momentan unter Autoxydation zu reagieren unter Bildung eines farblosen, kristallinischen Peroxyds:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_3 \vdots C- \\ (C_6H_5)_3 \vdots C-\end{matrix} + \begin{matrix} O \\ \| \\ O \end{matrix} = (C_6H_5)_3 \vdots C-O-O-C \vdots (C_6H_5)_3.$$

Schüttelt man nun gelbe Triphenylmethyllösungen mit wenig Sauerstoff (z. B. in einem verschlossenen Reagensglas) durch, so verschwindet ihre gelbe Farbe, da das freie Triphenylmethyl als Peroxyd weggenommen wird. Sehr bald tritt aber die Gelbfärbung wieder auf: das noch in Lösung befindliche Hexaphenyläthan bildet die andere Gleichgewichtskomponente, das Triphenylmethyl, durch Dissoziation nach[1]). Die Tatsache, daß die Dissoziation einige Zeit braucht (besonders bei tiefer Temperatur), die Peroxydbildung eine momentane und das Peroxyd außerdem unlöslich in absolutem Äther ist, gestattet eine annähernde Bestimmung des Mengenverhältnisses der beiden Gleichgewichtskomponenten. Sie führt zu ähnlichen Resultaten wie die Mol.-Gewichtsbestimmung nach Schlenk und Mair. Beim Verdunsten der gelben Lösungen unter Luftabschluß kristallisiert wiederum farbloses Hexaphenyläthan aus. Die Behauptung, daß auch im festen Zustand beide Formen sich im Gleichgewicht befänden, dürfte ein Irrtum sein[2]).

Dieses eigenartige Verhalten des Hexaphenyläthans beim Lösen ist der Grund für seine höchst merkwürdigen chemischen Eigenschaften, welche die eines im höchsten Maße ungesättigten Körpers sind. Sie führten in der ersten Zeit auch zu der irrtümlichen Ansicht, daß der farblose Kohlenwasserstoff als Triphenylmethyl aufzufassen sei. Das Radikal ist so reaktionsfähig, daß es im diffusen Licht in benzolischer Lösung seine eigene Gleichgewichtskomponente, das Hexaphenyläthan, allmählich zum Diphenyl-dibiphenylenäthan dehydriert und dabei selbst in Triphenylmethan übergeht[3]):

---

1) Schmidlin, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **41**, 2471, 1908.
2) Vgl. Schlenk u. Mitarb., Ber. d. Deut. chem. Ges. **43**, 1757, 1910.
3) Schmidlin-Garcia-Banús, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **45**, 1345, 1912.

$$\begin{array}{c} H \\ H \end{array} \text{(Biphenylen)} > C(C_6H_5) - C(C_6H_5) < \text{(Biphenyl)} \begin{array}{c} H \\ H \end{array} - 4H =$$

$$= \text{(Biphenylen)} > C(C_6H_5) - C(C_6H_5) < \text{(Biphenylen)}$$

Diphenyl-dibiphenylenäthan

$$(C_6H_5)_3 \vdots C- + H = (C_6H_5)_3 \vdots CH.$$

Lösungen von Hexaphenyläthan nehmen Halogene mit größter Leichtigkeit auf; es entstehen dabei die entsprechenden Triphenylmethylhalogenide. Von Jod werden jedoch nur etwa 80 Proz. des vorhandenen Triphenylmethyls addiert, da das Jodid selbst so unbeständig ist, daß sich schon bei gewöhnlicher Temperatur folgendes Gleichgewicht einstellt:

$$(C_6H_5)_3 \vdots C- + J \rightleftarrows (C_6H_5)_3 \vdots C \cdot J.$$

Auffallenderweise wird naszierender Wasserstoff nur sehr widerwillig von Hexaphenyläthanlösungen aufgenommen. Die gewöhnlichen Reduktionsmittel liefern nur wenig Triphenylmethan; glatt dagegen verläuft die katalytische Reduktion nach Fokin-Willstätter. Schlenk sieht hierin eine Bestätigung der Behauptung v. Baeyers, Triphenylmethyl besitze Metallnatur. Als solches kann es natürlich mit Wasserstoff bedeutend schwerer in Reaktion treten wie mit negativen Radikalen.

Gasförmiges Stickoxyd wird von einer ätherischen Triphenylmethyllösung absorbiert, dabei tritt eine tief blaugrüne Färbung auf, die man wohl der Bildung des wahren Nitroso-triphenylmethyls zuschreiben darf; denn sie verschwindet besonders leicht beim Abkühlen, was seinen Grund in der Polymerisation des Nitrosokörpers zur Bisnitrosylverbindung hat.

$$(C_6H_5)_3 \equiv C- + NO = (C_6H_5)_3 \equiv C-NO \rightarrow$$

$$\rightarrow (C_6H_5)_3 \equiv C-(NO)_2-C \equiv (C_6H_5)_3$$

Ähnlich verhält sich Nitrosylchlorid, das primär nach folgender Gleichung reagiert:

$$[(C_6H_5)_3 \vdots C-]_2 + \begin{matrix} NO \\ | \\ Cl \end{matrix} = (C_6H_5)_3 \vdots CNO + Cl \cdot C \vdots (C_6H_5)_3 .$$

In reinem Zustande hat weder das Nitroso-triphenylmethyl noch sein Dimeres wegen allzu großer Zersetzlichkeit gefaßt werden können. Etwas beständiger ist das Additionsprodukt von NO_2 an Triphenylmethyl, das neben dem entsprechenden Salpetrigsäureester beim Einleiten eines mit NO_2 beladenen Kohlendioxydstromes in ätherische Triphenylmethyllösung unter Entfärbung entsteht [1]).

$$(C_6H_5)_3 \vdots C- + NO_2 \begin{matrix} \nearrow (C_6H_5)_3 \vdots C-NO_2 \\ \searrow (C_6H_5)_3 \vdots C-ONO \end{matrix}$$

Besonders interessant ist die Einwirkung zweier organischer Radikale aufeinander, die Wieland und Lecher durchführten [2]), indem sie Hexaphenyläthan und Tetraphenylhydrazin

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > N - N < \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

— auf seine Dissoziierbarkeit werde ich später noch zurückkommen — in heißer Toluollösung zusammenbrachten. In dieser sind die beiden Radikale vorhanden, die zu Triphenylmethyl-diphenylamin, einem erst in siedendem Xylol dissoziierenden Körper, zusammentreten:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \searrow \\ C_6H_5 - C- \\ C_6H_5 \nearrow \end{matrix} + -N \begin{matrix} \nearrow C_6H_5 \\ \searrow C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 \searrow \\ C_6H_5 - C-N \\ C_6H_5 \nearrow \end{matrix} \begin{matrix} \nearrow C_6H_5 \\ \searrow C_6H_5 \end{matrix} .$$

Man hat noch eine Reihe anderer Additionsreaktionen am Triphenylmethyl durchgeführt, die sich den obigen Reaktionsschemata unterordnen. Als Wesentlichstes läßt sich aus den bekannt gewordenen Versuchen herausschälen, daß Triphenylmethyl nur solche, meist anorganische Reste addiert, die an und für sich eine Restvalenz besitzen, oder doch während der Reaktion durch Spaltung eines Komplexes eine solche betätigen können. Nicht dagegen reagieren Verbindungen, die, wie Kohlenoxyd *CO*, scheinbar zweiwertigen Kohlenstoff enthalten, dessen beide nicht durch andere Atome abgesättigten Valenzen sich gegenseitig irgendwie zu kompensieren scheinen. Selbst naszierendes

---

1) Schlenk u. Mair, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 44, 1172, 1911.
2) Annal. d. Chemie 381, 214, 1911.

Kohlenoxyd (aus Nickelkarbonyl) vermag auf naszierendes Triphenylmethyl nicht einzuwirken [1].

Echtes Methylen dagegen, wie es bei der Spaltung von Diazomethan primär auftritt, wirkt auf Triphenylmethyl schon in der Kälte ein, ähnlich wie auf Äthylenderivate:

$$\begin{matrix} R\,R \\ \vee \\ C \\ \| \\ C \\ \wedge \\ R\,R \end{matrix} + \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \!\!> CH_2 = N_2 + \begin{matrix} R\,R \\ \vee \\ C \\ | \\ C \\ \wedge \\ R\,R \end{matrix} \!\!> CH_2$$

Diazomethan

$$\begin{matrix} (C_6H_5)_3 \vdots C - \\ (C_6H_5)_3 \vdots C - \end{matrix} + \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \!\!> CH_2 = N_2 + \begin{matrix} (C_6H_5)_3 \vdots C \\ (C_6H_5)_3 \vdots C \end{matrix} \!\!> CH_2$$

Hexaphenylpropan

Schlenk und Bornhardt sehen in dieser Reaktion eine Bestätigung ihrer Annahme, daß die freie Kohlenstoffvalenz des Triphenylmethyls in ihrer Stärke und Größenordnung etwa der Restvalenz am Äthylenkohlenstoff einer Doppelbindung gleichkommt; mit welchem Rechte, das möge hier dahingestellt bleiben. Man kann zur Erklärung der Reaktion nämlich ebenso gut vom undissoziierten Hexaphenyläthan ausgehen [2], dessen Äthankohlenstoffe einen ähnlich ungesättigten Charakter zu tragen scheinen, wie Äthylenkohlenstoffe. Dafür spricht nämlich ganz entschieden seine große Neigung mit einer Reihe von Äthern, Estern, Ketonen, aber auch mit sauerstofffreien Verbindungen, wie Nitrilen, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und mit Kohlenwasserstoffen, besonders Benzol und seinen Homologen, kristallinische, farblose Molekülverbindungen zu bilden. Daß niemals in diesen Molekülverbindungen eine ungerade Anzahl von Triphenylmethylresten angetroffen wird, erklärt sich am einfachsten daraus, daß nicht das Triphenylmethyl, sondern Hexaphenyltäthan diese Moleküladditionen eingeht.

Trotz des merkwürdig leichten Zerfalls in Triphenylmethyl müssen wir das feste Hexaphenyläthan doch als ein wahres Äthanderivat betrachten. Die Bindung zwischen den Äthankohlenstoffen ist freilich keine normale mehr; sie ist durch die vollständige Substituierung der

---

1) Schlenk-Bornhardt, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 44, 1176, 1911.
2) Schmidlin, Triphenylmethyl, S. 100.

Äthanwasserstoffe durch Phenylreste stark geschwächt[1]. Den schlagenden Beweis dafür bieten die Eigenschaften des Pentaphenyläthans:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!>\! C - C \!<\!\! \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}.$$

Schon **Gomberg** und **Cone** erklärten den unscharfen Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffes durch die Annahme einer Zersetzung. **Tschitschibabin** wies dann nach, daß er beim Schmelzen (ca. 178°) Sauerstoff absorbiert und **Schlenk-Herzenstein** konnten ihn beim Erhitzen in Benzoesäureester- oder Anisollösung (Kp. 152°) unter Kohlendioxyd in Triphenylmethyl und Diphenylmethyl spalten[2],

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!>\! C - - C \!<\!\! \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix},$$

welch letzteres sich zum beständigen Tetraphenyläthan polymerisiert. Es besteht also tatsächlich eine weitgehende Analogie zwischen dem sechs- und dem fünffach phenylierten Äthan; immerhin aber zeigt sich die Dissoziierbarkeit im Pentaphenyläthan schon bedeutend abgeschwächt und das Tetraphenyläthan

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!>\! CH - CH \!<\!\! \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

kann sogar unzersetzt destilliert werden (Kp. 379—383°). Ersetzt man im Hexaphenyläthan zwei Phenyle durch Halogen, Alkyl oder Karbäthoxyl, so gelangt man zu Verbindungen, die vollkommen beständig sind[3]. Man könnte daher vermuten, daß es der sogenannte „negative" (nicht im elektrochemischen Sinne) Charakter des Phenyls ist, der dem Hexaphenyläthan seine merkwürdigen Eigenschaften verleiht, zumal da es bis in die jüngste Zeit nicht gelungen war, das Hexanitroäthan darzustellen — die Nitrogruppe zählt ja zu den stärkst negativen —. Alle erdenklichen Wege versuchten **Hantzsch** und **Caldwell** zu diesem Nitrokörper zu gelangen[4], nur nicht den einfachsten, der unlängst **Will-Knöffler-Beetz** zum Ziele führte[5],

1) **Gomberg** geht heute sogar soweit (Ber. d. D. chem. Ges. **46**, 227, 1913), das Hexaphenyläthan nur als „assoziiertes" Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3 : C — — — — C : (C_6H_5)_3$, also nicht als normale Valenzverbindung anzusprechen.

2) Ber. d. D. chem. Ges. **43**, 3541, 1910.

3) **Schlenk** und Mitarbeiter, Annal. d. Chemie **394**, 200, 1912.

4) Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 2478, 1906.

5) Ber. d. D. chem. Ges. **47**, 961, 1914.

nämlich die direkte Nitrierung von Tetranitroäthan. Sie liefert das Hexanitroäthan

$$\begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \\ NO_2 \end{matrix} \!\!> C - C <\!\! \begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}$$

als leidlich beständige, farblose, kristallinische Verbindung (F. 142°), die in ihrem Verhalten nur die Eigenschaft mit Hexaphenyläthan gemeinsam hat, leicht Molekülverbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu liefern. Eine Dissoziationsfähigkeit ähnlich der des Hexaphenyläthans ist aber bisher nicht beobachtet worden.

Schließlich könnte man zur Erklärung dieser abnormen Dissoziationsfähigkeit noch die naheliegende Annahme machen, daß sich sechs so voluminöse Substituenten wie Phenyl auf einen engen Raum vereinigt, wie ihn das Äthan darbietet, eben nicht vertragen, daß die ganze Erscheinung in das Kapitel der „sterischen Hinderungen" fällt. Einer solchen Annahme stehen jedoch triftige Gründe entgegen. Einmal würde sich, wenn wirklich eine so große Abneigung gegen die Hexaphenyläthanbildung bestünde, der Kohlenwasserstoff nicht oder nur mit sehr schlechten Ausbeuten darstellen lassen. Andererseits kennen wir aber das Tetraphenylmethan, bei dem vier Phenylreste auf einen noch viel engeren Raum, nämlich auf ein Kohlenstoffatom zusammengedrängt sind:

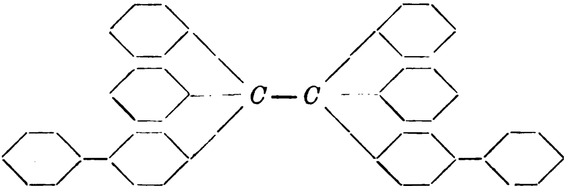
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!> C <\! \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} .$$

Trotzdem zeigt dieser Kohlenwasserstoff nicht nur keine Ähnlichkeit mit dem Hexaphenyläthan, sondern er ist sogar außerordentlich beständig; er läßt sich unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillieren (Kp. 431°).

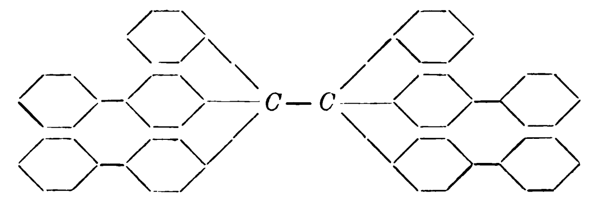
Danach können die sterischen Verhältnisse bei den Reaktionen des Hexaphenyläthans jedenfalls nicht die Hauptrolle spielen. Die einzige Erklärungsmöglichkeit die nun noch übrig bleibt ist die, anzunehmen, „daß dabei nicht nur die Raumerfüllung des Phenyls eine Rolle spielt, sondern auch noch das Vorhandensein kleiner Affinitätsreste an den Kohlenstoffatomen des Benzols. Im Triphenylmethyl wirken drei solche Reste auf den Methylkohlenstoff, und indem sie ihrerseits ebenfalls Affinität des Methylkohlenstoffs beanspruchen, bleibt für die Bindung eines vierten Radikals anormal wenig Valenz übrig, was dazu führt, daß ein viertes Radikal im allgemeinen nur locker, unter Umständen je nach seiner besonderen Art gar nicht mehr ge-

bunden werden kann" (Thiele)[1]). Daß das Tetraphenylmethan trotzdem eine so beständige Verbindung ist, hat seinen Grund wohl darin, daß der vierte Substituent, Phenyl, selbst eine ganz normale Valenz zur Bindung besitzt und daß die vier Phenyle außerdem zueinander in eine nicht näher bekannte Beziehung zu treten scheinen.

Diese Anschauung hat jedenfalls auch heute noch, wo wir eine ganze Reihe analoger Hexaaryläthane kennen, ihre Berechtigung, da sie mit dem inzwischen neu hinzugekommenen Tatsachenmaterial nicht im Widerspruch steht. Dabei sind weniger die zahlreichen im Phenyl durch Alkyl oder Halogen substituierten Hexaphenyläthane, die Gomberg und Mitarbeiter untersucht haben, von Interesse als vielmehr Äthane, die durch andere, kompliziertere Aryle persubstituiert sind und deren Untersuchung wir besonders Schlenk und seinen Schülern verdanken. Ersetzt man im Hexaphenyläthan zwei Phenyle durch *p*-Biphenyl,

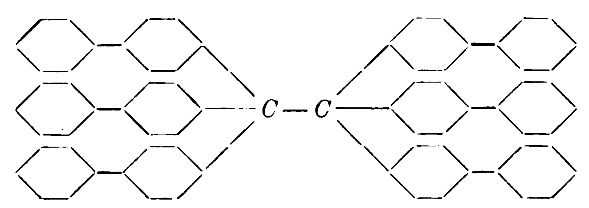


so gelangt man zu einem Äthan, das in der kalten, orangeroten, benzolischen Lösung (3 proz.) zu etwa 15 Proz. in das freie Radikal dissoziiert ist, wie durch Mol. Gewichtsbestimmung (s. S. 38) festgestellt worden ist[2]). Das Tetrabiphenyl-Diphenyläthan,

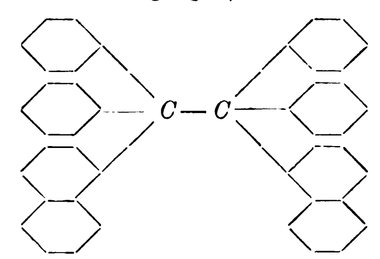


in dem also zwei weitere Phenyle durch die *p*-Biphenylgruppe ersetzt sind, ist in seiner roten, kalten benzolischen Lösung schon zu etwa 80 Proz. in freies Phenyl-dibiphenyl-methyl zerfallen, dagegen in festem Zustande noch sehr wohl als farbloser, kristallinischer Körper beständig, der sich im ersten Moment farblos löst, um sich dann nach kurzer Zeit rot zu färben. Das Hexa-biphenyl-äthan endlich

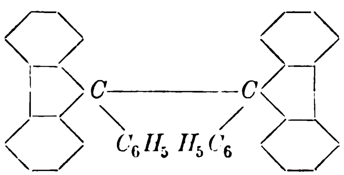
1) Annal. d. Chemie **319**, 134, 1902.
2) Annal. d. Chemie **394**, 186, 1912.



ist in Lösung vollständig in die Radikale gespalten und auch in festem Zustande nicht mehr existenzfähig. In noch höherem Maße, als durch die Biphenylgruppe, wird die Valenzkraft der Äthankohlenstoffe beansprucht durch den Naphthylrest. Dinaphtyl-tetraphenyläthan ist nämlich unter den gleichen Bedingungen, unter denen der entsprechende



Biphenylabkömmling zu ca. 15 Proz. zerfallen ist, schon zu rund 60 Proz. dissoziiert. Die ungesättigten Eigenschaften zweier Phenyle werden offenbar dadurch nach außen hin herabgesetzt, daß sie durch eine einfache Brücke miteinander verbunden werden; denn das Dibiphenylen-diphenyläthan:



ist gegenüber den anderen Hexaaryläthanen auffallend beständig. Die farblose fluoreszierende benzolische Lösung ist in der Kälte überhaupt undissoziiert. Erst beim Kochen der Lösungen in hochsiedenden Lösungsmitteln (Anisol oder Benzoesäureäthylester) tritt die braune Farbe des „Methyls“ auf. Auch vermögen erst die heißen Lösungen Jod zu absorbieren, die kalten nicht[1]).

Nach den Erfahrungen an den Biphenyl-substituierten Äthanen hätte man nun erwarten sollen, daß das Dibiphenylen-dibiphenyläthan:

---

1) Schlenk-Herzenstein-Weickel, Ber. d. D. chem. Ges. **43**, 1754, 1910.

C———C

wieder etwas leichter in die freien Methyle zu dissoziieren vermag als das diphenylierte Dibiphenylenäthan. Gerade das Gegenteil ist aber der Fall[1]. Ebenfalls sehr merkwürdig ist die Tatsache, daß im Dibiphenylen-diphenyläthan nicht die Brücke als solche die Dissoziationsfähigkeit so stark herabsetzt. Besteht nämlich die Verknüpfung zweier Phenyle nicht aus einer gliederlosen Brücke

$C<$

wie im Biphenylen, sondern aus einem Sauerstoff- oder Schwefelatom oder einer $>CO$-Gruppe, so resultieren Hexaaryläthane, die wieder in hohem Maße die Fähigkeit besitzen, in ihren Lösungen als Methyle aufzutreten. So ist das Diphenyl-dixanthyl

O C——C O
C_6H_5 H_5C_6

in kochender Benzollösung zu ca. 82 Proz., Diphenyl-dithioxanthyl

S C——C S
C_6H_5 H_5C_6

ca. 14 Proz., Diphenyl-dianthronyl

1) Schlenk und Mitarbeiter, Annal. d. Chemie 372, 21, 1910.

$$OC\langle\ \rangle C - - - - C\langle\ \rangle CO$$
$$C_6H_5 \quad H_5C_6$$

ca. 33 Proz. dissoziiert[1]).

Faßt man die Erfahrungen über die verschiedenen Aryl-substituierten Äthane zusammen, so kommt man zur Überzeugung, daß sich heute noch keine gesetzmäßigen Beziehungen zwischen der Natur der Aryle und der Dissoziationsfähigkeit der damit substituierten Äthane aufstellen lassen. Das hat seinen Grund wohl darin, daß wir eben über die Affinitätsverteilung innerhalb eines Aryls und damit über die Affinitätsbeanspruchung dieser Reste noch so gut wie nichts wissen.

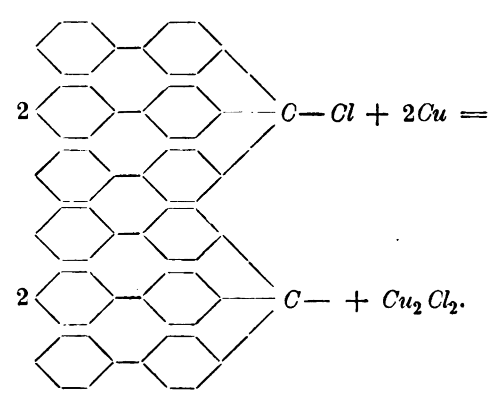
Triarylmethyle.

(Eigenschaften und Konstitution.)

Aus den im letzten Abschnitt mitgeteilten physikalischen und chemischen Eigenschaften der Lösungen von Hexaphenyläthan war der Schluß gezogen worden, daß in diesen ein Gleichgewicht vorhanden sei zwischen dem Hexaphenyläthan und seinem Zerfallsprodukt, dem Triphenylmethyl, und daß speziell die chemischen Reaktionen der Lösungen diesem letzteren zuzuschreiben seien. Eine Isolierung des interessanten Radikals in reiner Form ist freilich bis heute nicht gelungen, da beim Eindunsten der Lösungen stets Polymerisation zum Hexaphenyläthan stattfindet. Zur vollen Sicherstellung unserer Annahme über die Existenzfähigkeit freier Radikale mit sogenanntem dreiwertigen Kohlenstoff war daher die Entdeckung von Schlenk und Weickel[2]), daß das Hexabiphenyläthan, wie oben schon kurz erwähnt, auch in fester Form nicht existenzfähig ist, sondern vollkommen dissoziiert und deshalb als Tribiphenylmethyl in Substanz isoliert werden kann, von höchster Bedeutung. Die Einwirkung von „Naturkupfer C“ auf Tribiphenylchlormethan in heißer benzolischer Lösung unter CO_2-Atmosphäre erfolgt ebenso wie beim Triphenylchlormethan:

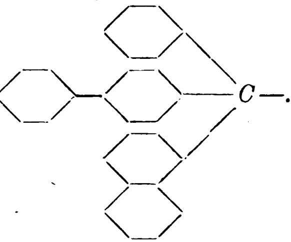
1) Schlenk und Mitarbeiter, Annal. d. Chemie 394, 185, 1912.

2) Annal. d. Chemie 372, 1, 1909.



Sie lieferte eine schwarz-violette Lösung des „Methyls" (in ganz dünner Schicht grünlich), das beim Einengen als schwarze bis grünschwarze Kristallmasse ausgeschieden wird. In ganz trockenem Zustand stellt das Tribiphenylmethyl ein graugrünes Kristallpulver dar (F. 186°). Sowohl in fester Form, wie in gelöstem Zustand ist das Radikal in höchstem Maße empfindlich gegen Sauerstoff. Sind die benzolischen Lösungen mit möglichst wenig Luft entfärbt worden, so kehrt die violette Farbe auch nicht spurenweise mehr zurück. Diese Erscheinung kann ihren Grund einmal in der rapiden Wiedereinstellung des Gleichgewichts haben, außerdem aber auch darin, daß die dimolekulare Form in Lösung überhaupt nicht vorhanden ist. Daß das letztere wirklich zutrifft, beweisen die nach der kryoskopischen Methode in Benzol vorgenommenen Mol.-Gewichtsbestimmungen; sie lieferten den Wert 465 (Mittel aus drei Bestimmungen), während die Theorie 471 verlangt. Das Resultat wurde auch von Schmidlin-Garcia-Banùs bestätigt[1]).

Später sind dann noch einige andere Triarylmethyle in festem Zustand dargestellt worden, z. B. das Phenyl-*p*-Biphenyl-*α*-Naphtylmethyl als olivbraunes Pulver[2])

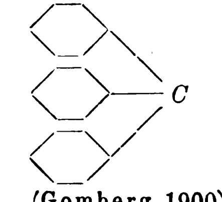


1) Ber. d. D. chem. Ges. **45**, 3189, 1912.

2) Schlenk-Renning, Annal. d. Chemie **394**, 195, 1912.

Alle zeichnen sie sich aus durch ihre stark ungesättigte Natur, die sich besonders in der Fähigkeit zur Bildung von Peroxyden äußert, sowie durch intensive Färbung. Und damit komme ich auf einen Punkt, der ihre Konstitutionserkenntnis lange Zeit sehr erschwerte.

Die erste und nächstliegende Formulierung (I), die man dem Triphenylmethyl gab und die, wie ich vorweg bemerken möchte, heute als die wahrscheinlichste gilt,



I. (Gomberg 1900),

mußte zunächst anderen Formeln weichen. Für alle später aufgestellten Formeln gilt als gemeinsames Charakteristikum, daß sie bestrebt waren, der Farbnatur des Triphenylmethyls durch die Annahme einer chinoiden Atomgruppierung gerecht zu werden. Damit schien die Farbe des Triphenylmethyls in nahe Beziehung gebracht zu dem Problem der Triphenylmethanfarbstoffe, in denen man ja bekanntlich auch einen Kern als chinoid geformt annimmt. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend wurde von Norris und Sanders[1]) und gleich nachher von Kehrmann-Wentzel[2]) Formel II zur Diskussion gestellt. Sie mußte in Formel III abgeändert werden, sobald Gomberg zeigen konnte, daß es sich bei der Einwirkung von Metallen auf Triphenyl-

II. III.

chlormethan nicht um *HCl*-, sondern um *Cl*-Abspaltung handelt (s. S. 37). Als nun die Mol.-Gewichtsbestimmungen Gombergs auf das verdoppelte Molekül hinwiesen, suchte man gar die ungesättigten Eigenschaften und die Farbe in merkwürdigen Hexaphenyläthanformeln zum Ausdruck zu bringen (IV Heintschel[3]) und V Jacobson[4])).

---

1) Amer. chemical Journ. **25**, 54, 117, 1901.
2) Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3818, 1901.
3) Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 320, 1903.
4) Ber. d. D. chem. Ges. **38**, 196, 1905.

IV.

V.

Formel IV steht mit der leichten Bildung eines Peroxyds im Widerspruch und scheidet deshalb aus; dagegen war die Formel V lange Zeit fast allgemein angenommen, da sie die Eigenschaften des Hexaphenyläthans und des Triphenylmethyls gut zu illustrieren schien. Das Hexaphenyläthan wurde damit der Verbindungsklasse der Chinole nahegebracht, die das Bestreben haben, unter den seltsamsten Sprüngen von Seitenketten in den aromatischen Typus überzugehen. Eine einfache Wanderung des mit * bezeichneten Wasserstoffs würde so zum Kohlenwasserstoff von Ullmann-Borsum führen,

$$(C_6H_5)_3 : C\!-\!\langle\;\rangle\!=\!C\!<\!{C_6H_5 \atop C_6H_5} \rightarrow (C_6H_5)_3 : C\!-\!\langle\;\rangle\!-\!CH\!<\!{C_6H_5 \atop C_6H_5}$$

eine Spaltung an der angemerkten Stelle aber zu einem chinoiden und einem aromatischen Triphenylmethylrest, von denen der erstere leicht in den letzteren übergehen könnte.

Gegen diese Auffassung ist mit vollem Rechte geltend gemacht worden, daß nach unseren experimentellen Erfahrungen ein Dihydrobenzolderivat mit wanderungsfähigem Wasserstoff[1]), wie es Jacobsons Formel repräsentiert, sich spontan in die aromatische Form, also in den Kohlenwasserstoff von Ullmann-Borsum umlagern müßte. Diese Reaktion des Hexaphenyläthans erfolgt aber erst beim Erwärmen mit Mineralsäure, dürfte also einfach in einem Platzwechsel des einen

1) Selbst schwerere Gruppen, wie $-CHCl_2$, wandern. Vgl. Flürscheim, Journ. f. pr. Chem. 71, 506, 1905 und Auwers, Ber. d. D. chem. Ges. 40, 2159, 1907.

Triphenylmethylrestes mit einem p-Wasserstoff eines Phenyls des anderen beruhen, der zu einem stabileren Molekül führt. Man kennt dafür zahlreiche Analoga in der aromatischen Chemie.

Für das monomolekulare Triphenylmethyl und mutatis mutandis für die übrigen Triarylmethyle bleibt also nur noch zu entscheiden zwischen den Formeln I und III. Für diese Entscheidung waren von großer Wichtigkeit die Beziehungen der Triarylmethyle zu den Salzen und Doppelsalzen des Triphenylkarbinols und seiner Analogen. Diese zeigen nämlich gleichfalls Farbe, und zwar bei oberflächlicher Betrachtung meist die gleiche wie die entsprechenden Triarylmethyle. Nach Kehrmann-Wentzel[1]) löst sich z. B. farbloses Triphenylmethylchlorid in konzentrierter Schwefelsäure unter HCl-Entwicklung zu einer goldgelben Flüssigkeit. Man hat eine stattliche Anzahl Sulfate (saure und neutrale[2])), Nitrate, Chromate und besonders Perchlorate in reinem Zustande isoliert. Aluminiumchlorid, Zinntetrachlorid und eine Reihe anderer Metallchloride vermögen (unter Ausschluß von Wasser) mit Triphenylmethylchlorid gelb bis orange gefärbte kristallinische Doppelsalze zu bilden, deren Zusammensetzung dem Schema $(C_6H_5)_3 \vdots C \cdot Cl \cdots Me X_n$ entspricht. Diese Beobachtungen veranlaßten Kehrmann und Wentzel zur Annahme, daß das Triphenylchlormethan in zwei vielleicht desmotropen Formen existiere, einer farblosen benzoiden und der gelben „chinoiden",

C — Cl $\qquad\qquad$ $C =$ $<^{H}_{Cl}$

von welch letzterer man die gefärbten Doppelverbindungen ableiten könnte. Gegen diese Ansicht haben sehr bald v. Baeyer und Vil-

1) Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3815, 1901; Norris-Sanders, Amer. chem. Journ. **25**, 55, 1901.

2) Es wäre sehr verlockend, mit K. H. Meyer (Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 2568, 1908) diese farbigen Salze alle als Anlagerungsverbindungen von überschüssiger Säure an das farblose Triphenylkarbinolsalz anzusprechen und sie damit in Analogie zu bringen zu den halochromen Salzen der Chinone. Wenn auch tatsächlich selbst das neutrale Sulfat Gombergs $[(C_6H_5)_3C]_2SO_4$ zuviel Schwefel enthält, was auf den Gehalt an einer H_2SO_4-Anlagerungsverbindung schließen ließe, so sprechen doch die exakten Analysen des umkristallisierten, tief gefärbten Perchlorats (K. A. Hofmann-Kirmreuther, Ber. d. D. chem. Ges. **42**, 4856, 1909) entschieden gegen eine solche Auffassung.

liger schwerwiegende Einwände erhoben[1]). Bestünde sie nämlich zu Recht, so müßte das methoxylierte Triphenylkarbinol in seiner chinoiden Form, in der es in seinen Salzen vorliegen müßte, leicht Methylalkohol bzw. Methylschwefelsäure abspalten:

$$(CH_3O-C_6H_4)_2C=C_6H_4<^{OCH_3}_{OSO_3H}$$

bzw.

$$(CH_3O-C_6H_4)_2C=C_6H_4<^{OCH_3}_{OH}$$

und in Körper übergehen, die dem Fuchson nahestehen. Dies ist aber nicht der Fall; beim Hydrolysieren der Salze wird unverändertes Trianisylkarbinol regeneriert.

Für das Tri-*p*-Chlor-triphenylmethyl-bromid und das Tri-*p*-Bromtriphenylmethylchlorid hat sich schließlich noch ein direkter Gegenbeweis erbringen lassen[2]). In ihren Metalldoppelsalzen müßten beide Verbindungen nach Kehrmann-Gomberg

$$\begin{matrix} Cl\cdot C_6H_4 \\ Cl\cdot C_6H_4 \end{matrix}>C=C_6H_4<^{Cl\cdot MeX}_{Br}$$

und

$$\begin{matrix} Br\cdot C_6H_4 \\ Br\cdot C_6H_4 \end{matrix}>C=C_6H_4<^{Cl\cdot MeX}_{Br}$$

formuliert werden, wären also in der chinoiden Gruppe identisch. Beim Hydrolysieren müßten daher beide das gleichwertig gebundene Chlor und Brom nebeneinander abspalten, und zwar im gleichen Mengenverhältnis. In Wirklichkeit wird aber im ersten Fall nur Brom, im zweiten nur Chlor abgespalten, was nur mit den benzoiden Formeln

$$\begin{matrix} Cl\cdot C_6H_4 \\ Cl\cdot C_6H_4 \\ Cl\cdot C_6H_4 \end{matrix}>C\cdot Br\cdot MeX \quad \text{und} \quad \begin{matrix} Br\cdot C_6H_4 \\ Br\cdot C_6H_4 \\ Br\cdot C_6H_4 \end{matrix}>C\cdot Cl\cdot MeX$$

vereinbar ist[3]).

Für die Baeyersche Annahme sprechen ferner die Beobachtungen, welche Schlenk-Weickel an der Reihe von Triarylkarbinolen:

1) Ber. d. D. chem. Ges. **35**, 1190, 1902.

2) Baeyer-Aickelin, Ber. d. D. chem. Ges. **40**, 3083, 1907.

3) Neue Einwände dagegen siehe Schmidlin, „Triphenylmethyl", S. 200 ff.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \searrow \\ C_6H_5 - \rightarrow C \cdot OH \\ C_6H_5 \cdot C_6H_4 \nearrow \end{matrix} \quad \begin{matrix} C_6H_5 \searrow \\ C_6H_5 \cdot C_6H_4 \rightarrow C \cdot OH \\ C_6H_5 \cdot C_6H_4 \nearrow \end{matrix} \quad \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C_6H_4 \searrow \\ C_6H_5 \cdot C_6H_4 \rightarrow C \cdot OH \\ C_6H_5 \cdot C_6H_4 \nearrow \end{matrix}$$

und ihren Chloriden gemacht haben [1]). Mit dem schrittweisen Ersatz von Phenyl im Triphenylkarbinol durch Biphenyl vertieft sich nämlich die Farbe ihrer Lösungen in Eisessig-Schwefelsäure von gelb zu blaustichigrot und zwar, was das wesentliche ist, stufenweise ohne Sprung. Diese Tatsache schließt die chinoide Formulierung der Karbinolsulfate eigentlich aus; denn für das Endglied der Reihe müßte die Formel

$$(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2 : C = \langle \; \rangle = \langle \; \rangle < \begin{matrix} H \\ OSO_3H \end{matrix}$$

gelten. Für die Salze der beiden dazwischenliegenden gemischten Karbinole wären dann je zwei Möglichkeiten gegeben: entweder würden sie ein Phenyl oder ein Biphenyl in chinoidem Zustand enthalten. Zwischen zwei Gliedern der Reihe vom Triphenylkarbinol zum Tribiphenylkarbinol müßte aber jedenfalls ein Sprung von der Konstitution

$$> C = \langle \; \rangle < \begin{matrix} H \\ OSO_3H \end{matrix} \quad \text{zu} \quad > C = \langle \; \rangle = \langle \; \rangle < \begin{matrix} H \\ OSO_3H \end{matrix}$$

stattfinden und sich in einer sprungweisen Änderung der Farbe äußern, was in Wirklichkeit nicht zutrifft.

Die Feststellung, daß die Sulfate und Doppelsalze der Triarylkarbinole keine chinoide Konstitution besitzen, ist von fundamentaler Bedeutung, da sie zeigt, daß ungefärbte oder schwach gefärbte Verbindungen sich mit Säuren zu gefärbten Salzen verbinden können, ohne daß dabei eine chromophore Gruppe, wie z. B. die chinoide, mitwirkt. In unserem Falle sind also alle drei Ringsysteme, die an den Zentralkohlenstoff gebunden sind, in gleicher Weise an der Färbung der Karbinolsalze beteiligt und nicht ein einzelner chinoider als Hauptfarbträger.

An dieser Feststellung ändert wohl auch die Tatsache nichts mehr, daß die Absorptionskurve des Triphenylkarbinolsulfats eine große Ähnlichkeit besitzt mit derjenigen des Kristallvioletts. Diesem Triphenylmethanfarbstoff kommt nun zweifelsohne die Formel einer Chinonimoniumverbindung zu:

$$\begin{matrix} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > N - \langle \; \rangle \searrow \\ \qquad\qquad C = \langle \; \rangle = \underset{\underset{Cl}{|}}{N} < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \\ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > N - \langle \; \rangle \nearrow \end{matrix}$$

1) Annal. d. Chemie 368, 295, 1909.

und **Hantzsch** schließt aus dem analogen spektralen Verhalten[1]) auf analoge, also chinoide Konstitution des Karbinolsulfats. Die Übereinstimmung in den Absorptionskurven zweier so kompliziert zusammengesetzter Verbindungen dürfte bei der großen Empfindlichkeit des optischen Verhaltens gegen konstitutive Einflüsse eine zufällige sein. Viel zutreffender bezüglich der Konstitution wäre übrigens der Vergleich mit dem Fuchson, da nach **Hantzschs** eigenen Angaben Charakter und Intensität der Absorption durch Einführung von NH_2 oder OH als Substituenten in einen der benzoiden Kerne wesentlich beeinflußt werden. Fuchson und Triphenylkarbinolsulfat zeigen nun in ihrer Absorption nur recht entfernte Ähnlichkeit[2]), so daß die absorptiometrischen Untersuchungen von **Hantzsch** zur Entscheidung über die Konstitution der Triarylkarbinolsalze nicht herangezogen werden können.

Endlich kann die „chinoide" Formel des Karbinolsulfats nicht ohne weiteres mit wahren chinoiden Farbstoffen in Parallele gesetzt werden; handelt es sich doch im ersten Fall gar nicht um die Chinongruppierung, sondern um die der Chinole, die sich in chromophoren und chemischen Eigenschaften ganz wesentlich von den Chinonen unterscheiden.

Um nun das Entstehen von Farbe bei den salzartigen Abkömmlingen des Triphenylkarbinols einigermaßen plausibel zu machen, wurde eine Hilfshypothese geschaffen, die sich auf die Tatsache stützte, daß in den gefärbten Verbindungen das Triphenylmethyl als **Ion** vorhanden ist, also in einem anderen Zustand als beispielsweise in dem ungefärbten Triphenylmethylchlorid. Löst man nämlich dieses in flüssigem Schwefeldioxyd, so tritt intensiv gelbe Farbe auf und die Lösung besitzt Leitfähigkeit, wie die irgendeines Metallsalzes. Ja, man hat durch Elektrolyse von Triphenylmethylbromid in Schwefeldioxyd an der Kathode sogar freies Triphenylmethyl erhalten[3]). Der Übergang des nichtionisierten farblosen in das ionisierte farbige Triphenylmethyl wird von **Baeyer** folgendermaßen zum Ausdruck gebracht[4]):

1) Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 479, 1912.
2) Schlenk-Marcus, Ber. d. D. chem. Ges. **47**, 1677, 1914.
3) Schlenk-Herzenstein, Ann. d. Chemie **372**, 11, 1910.
4) Ber. d. D. chem. Ges. **38**, 572, 1905.

$$(C_6H_5)_3 \vdots C\text{-}Cl + SnCl_4 = (C_6H_5)_3 \vdots C \sim\!\sim\!\sim Cl \cdot SnCl_4$$
$$(C_6H_5)_3 \vdots C\text{-}OH + H_2SO_4 = H_2O + (C_6H_5)_3 \vdots C \sim\!\sim\!\sim OSO_3H.$$

Die durch das Zeichen $\sim\!\sim\!\sim$ wiedergegebene ionisierbare Valenz hat den Namen „Carboniumvalenz" bekommen. Gegen diese etwas mystische Hypothese läßt sich manches einwenden. Einmal ist in den gelben Lösungen von Triphenylmethylhalogenid in Schwefeldioxyd das Triphenylmethyl wohl nicht als solches, sondern als komplexes Ion vorhanden; zweitens fügen sich die erst später bekannt gewordenen gefärbten, wasserfreien, kristallinen Triphenylkarbinolsalze dieser Hypothese nicht mehr ein, ebensowenig wie die feste, ziegelrote Natriumverbindung des Triphenylmethyls $(C_6H_5)_3 \vdots C \cdot Na$, die in ätherischer Lösung gleichfalls elektrische Leitfähigkeit besitzt [1]); drittens ist es nicht angängig zwischen dem farblosen Triphenylmethylchlorid und dem gefärbten Perchlorat einen prinzipiellen Unterschied zu machen.

Die bis heute plausibelste Erklärung für das Farbproblem der Triphenylkarbinolsalze verdanken wir P. Pfeiffer [2]). Die zahlreichen Fälle von Halochromie, die man bei der Addition von Metallhalogeniden an Karbonylverbindungen beobachtet hat, haben alle das gemein, daß der Addend sich nur an das Sauerstoffatom des Karbonyls bindet. Die Folge davon ist, daß nur hier die Restaffinität abgesättigt wird, worauf dann, nach den meist sehr erheblichen Wärmetönungen zu schließen, ein bestimmter, von Fall zu Fall wechselnder Betrag der Affinität des Sauerstoffs verbraucht wird. Dann muß aber der Kohlenstoff der Karbonylgruppe einen mehr oder weniger stark ausgeprägten ungesättigten Charakter annehmen, d. h. sich bis zu einem gewissen Grad dem dreiwertigen Zustand nähern, was sich etwa durch folgende Formelbilder ausdrücken läßt:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!C{=}O \rightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!C{=}O\cdots MeX_n \quad \text{bzw.} \quad \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!C\!\begin{matrix}-\\ \diagdown\end{matrix}\!O - MeX_n.$$

Auf die Herausbildung solcher stark ungesättigter Einzelkohlenstoffe führt Pfeiffer die Halochromie-Erscheinungen zurück unter Betonung der Tatsache, daß ja die Farbe der meisten organischen Verbindungen durch den ungesättigten Charakter der chromophoren Gruppen bedingt wird. Diese Anschauungsweise läßt sich ohne weiteres auch auf die gefärbten Doppelverbindungen des Triphenylchlormethans übertragen, in denen ja auch das Metallhalogenid koordinativ an das Chloratom des Triphenylmethylchlorids angelagert zu denken ist:

$$(C_6H_5)_3 \vdots C - Cl \cdots MeX_n.$$

1) Schlenk-Marcus, Ber. d. D. chem. Ges. **47**, 1675, 1914.
2) Ann. d. Chemie **376**, 285, 1910 und **383**, 121, 1911.

Ein gewisser Affinitätsbetrag des Chloratoms wird dadurch beansprucht. Das zentrale Kohlenstoffatom wird mehr oder minder ungesättigt und bekommt chromophoren Charakter. Indem wir so die farbige Natur der Triphenylkarbinolsalze und -doppelsalze auf die Wirkung eines ungesättigten Kohlenstoffatoms zurückführen, kommen diese Körper in nahe Beziehung zum freien, ebenfalls farbigen Triphenylmethyl. Wir können uns leicht vorstellen, daß alle möglichen Abstufungen im ungesättigten Zustand des zentralen Kohlenstoffatoms existieren werden, von dem relativ gesättigten Zustand aus, wie er im Triphenylmethylchlorid vorhanden ist, über die verschiedenen Sättigungsgrade bei den einzelnen Metallsalz- und Säureadditionsprodukten hinweg bis zum stark ungesättigten Zustand des sogenannten dreiwertigen Kohlenstoffatoms im Triphenylmethyl. In diese Reihe werden sich dann auch die farbigen Salze des Triphenylkarbinols mit H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$ usw. einordnen lassen, deren Farbe wir also nicht auf ihre Salznatur, sondern auf die unvollständige Absättigung der Affinität des zentralen Kohlenstoffatoms durch die locker gebundenen Säurereste zurückführen. (Pfeiffer.)

Damit stehen auch die vergleichenden optischen Untersuchungen, die K. H. Meyer und Wieland an Lösungen freier Triarylmethyle und einfacher bzw. binärer Triarylkarbinolsalze ausgeführt, damals aber zugunsten der Baeyerschen Karboniumtheorie gedeutet haben[1]), nicht in Widerspruch. Schon oben wurde (S. 53) angedeutet, daß die Farbe zweier korrespondierender Glieder beider Verbindungsreihen nur bei oberflächlicher, subjektiver Betrachtung meist die gleiche ist. Zwischen Lösungen von Biphenylen-biphenylkarbinolsalzen und dem entsprechenden Radikal vermag aber schon das Auge zu unterscheiden, da die erstere blau, die letztere aber braunrot ist. In anderen Fällen wieder ist die Radikallösung dunkler gefärbt als die des Karbinolsalzes. Die spektroskopische Untersuchung der Lösungen ergab für einige freie Radikale einen auch bei großer Verdünnung noch kenntlichen, scharf begrenzten Absorptionsstreifen, dem sich meist ein zweiter, weniger deutlicher, zugesellt. Zwei untersuchte Karbinolsulfate zeigten dagegen in konz. schwefelsaurer Lösung kontinuierliche Absorption, die bei gleicher Konzentration weit früher im Bereich der kurzwelligen Strahlen endigt (siehe Fig. 1).

Lange nicht so auffallend ist übrigens der Unterschied zwischen der Absorption des Karbinolsulfats und des Methyls beim Tribiphenylmethyl und beim Phenyl-*p*-Biphenyl-*α*-naphthylmethyl (siehe Fig. 2).

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. **44**, 2557, 1911.

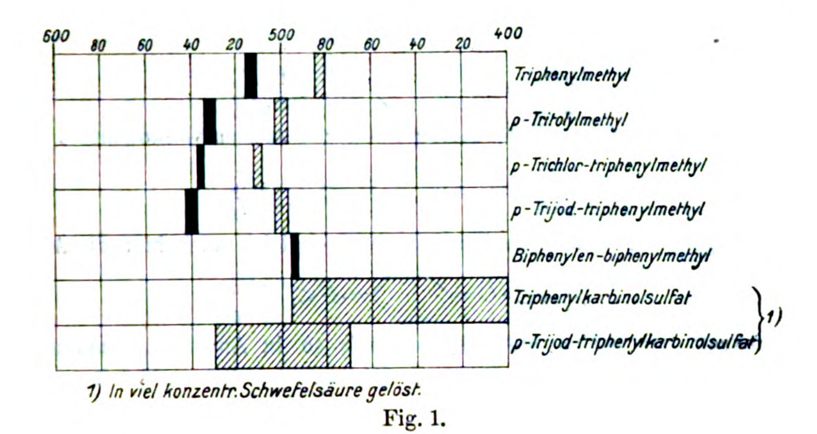


Fig. 1.

700 50 600 50 500 50 400

Tribiphenylmethyl (Schlenk, B. 46, 1480 (1913))

1:66000 Karbinolsulfat (Schmidlin, B. 45, 3176 (1912))

1:500 Biphenyl-naphthyl-phenyl-methyl

1:50000 Karbinolsulfat

B. 45, 3187 (1912)

Fig. 2.

Diese Verschiedenheit in den Spektren findet wohl ihre einfachste Erklärung in den verschiedenen Sättigungszuständen des Zentralkohlenstoffs.

Damit dürfte aber auch die chinoide Formel für die Triarylmethyle ihre Berechtigung verloren haben, nachdem es sich gezeigt hat, daß die Annahme eines chinoiden Kernes zur Erklärung der Farbe überflüssig ist.

Es soll aber nicht die Möglichkeit chinoider Umlagerungen in der Triphenylmethylreihe überhaupt geleugnet werden. Für eine solche sprechen z. B. verschiedene Umsetzungen halogensubstituierter Triphenylmethylhalogenide, sowie die Existenz zweier Triphenylmethyl-magnesiumchloride. Die chinoide Gruppierung wird sich nur dann einstellen, wenn sie die stabilere ist, z. B. im Falle des Tetraphenyl-chinodimethans [1]) und seiner Analogen [2]). Der Halogenentzug aus dem Tetraphenyl-*p*-xylylenbromid führt nicht etwa zu einer Verbindung mit zwei

1) Thiele-Balhorn, Ber. d. D. chem. Ges. **37**, 1463, 1904.
2) Schlenk-Brauns, Ber. d. D. chem. Ges. **46**, 4061, 1913.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > \overset{Br}{\overset{|}{C}} - C_6H_4 - \overset{Br}{\overset{|}{C}} < \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

scheinbar dreiwertigen Kohlenstoffen, sondern zu dem vollkommen luft-

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > \overset{|}{C} - C_6H_4 - \overset{|}{C} < \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

beständigen, viel stabileren Chinonderivat, obgleich auch hier die Affi-

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C = C_6H_4 = C < \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

nitätskraft der beiden Methylkohlenstoffe so in Anspruch genommen ist, daß sie schon beim längeren Kochen des Dibromids für sich partiell Brom abspalten.

So kommt man denn schließlich zur Überzeugung, daß das Triphenylmethyl (und seine Analogen) tatsächlich das ist, als was es M. Gomberg schon in seiner ersten Mitteilung bezeichnet hat, ein Radikal mit scheinbar dreiwertigem Kohlenstoff, dessen Farbe nicht durch einen chinoid umgelagerten Benzolkern als Chromophor bedingt wird, sondern durch den ungesättigten Zustand des Methylkohlenstoffatoms. Ob und wie weit die drei Benzolkerne gleichmäßig durch die freie Valenz des letzteren in ihrem Zustand beeinflußt werden, entzieht sich einstweilen noch unserer Kontrolle.

Dehydroxybinaphtylenoxyd.

Daß die Eigenschaften des sogenannten dreiwertigen Kohlenstoffs stark modifiziert werden können durch die Nachbarschaft gewisser Atomgruppen, z. B. eines Karbonyls, zeigt recht deutlich das „Dehydroxy-binaphtylen-oxyd“ von Pummerer-Frankfurter[1]), das hier anhangsweise kurz beschrieben sein möge.

Oxydiert man β-Binaphtol vorsichtig in Benzollösung mit Silberoxyd, so entsteht zunächst ein schwarzbraunes Chinhydron, aus dem mit Reduktionsmitteln ein Oxybinaphtylenoxyd zu erhalten ist.

HO … OH → O … OH

1) Ber. d. D. chem. Ges. 47, 1472, 1914; die experimentellen Untersuchungen über den Gegenstand sind noch nicht beendet.

Dies läßt sich in alkalischer Lösung mit Ferricyankali unter Lichtausschluß dehydrieren zu einem braungelben, kristallisierten Produkt, für das eine der drei Formeln in Betracht kommt:

Die gelbbraunen Kristalle lösen sich in verschiedenen Lösungsmitteln mit *verschiedener* Farbe. Ligroin z. B. löst bräunlich gelb, dann folgen mit tieferer Lösungsfarbe Äther, Benzol, Nitrobenzol und schließlich Chloroform, das mit rotvioletter Farbe löst. Bei genügender Verdünnung der rötlich braunen Benzollösung tritt schließlich gleichfalls violette Farbe auf. Derartige Benzollösungen zeigen beim Erwärmen keine Farbvertiefung mehr, während dieses Phänomen bei konzentrierteren Lösungen sehr auffällig ist. Dieses merkwürdige Verhalten zu Lösungsmitteln weist schon darauf hin, daß hier ähnlich wie bei den Hexaaryläthanen Dissoziation in zwei Spaltstücke mit freien Valenzen eintritt. Durch Mol.-Gewichtsbestimmungen wurde die Tatsache der Dissoziation weiterhin bestätigt. Sie ergaben als Mittel von zwei nach der direkten und einer indirekten kryoskopischen Methode ausgeführten Messungen in Benzol 449, in Nitrobenzol 427' (ber. 566). Danach dürfte das Dehydroxy-binaphtylen-oxyd in verdünnter Nitrobenzollösung mindestens zu 50 Proz. dissoziiert sein. Die Einstellung des Gleichgewichts zwischen mono- und bimolekularer Form scheint zum Unterschied von den Hexaaryläthanen hier fast momentan zu erfolgen. Leitfähigkeit konnte an den Lösungen des Radikals keine festgestellt werden. Optisch sind sie ausgezeichnet durch starke blaue Fluoreszenz, während das Absorptionsspektrum an das des Triphenylmethyls erinnert. In seinen chemischen Reaktionen weist jedoch das Dehydroxy-binaphtylenoxyd wesentliche Unterschiede von den Triarylmethylen auf. Am auffälligsten ist seine große Trägheit gegen den Luftsauerstoff. Immerhin

hat man aber durch Einleiten von reinem Sauerstoff in die Lösungen des Radikals ein ockergelbes Peroxyd gewinnen können, das durch Addition von 1 Mol. Sauerstoff in normaler Weise entsteht. Damit ist die Radikalnatur des Dehydroxy-binaphtylenoxyds auch chemisch festgestellt, und zwar hat man es als ein „Ketomethyl“ von der Formel

O O

zu betrachten. Die sonst typischen Eigenschaften des dreiwertigen Kohlenstoffs scheinen hauptsächlich durch die Nachbarschaft des Karbonyls so stark modifiziert zu werden. Neben obiger Formel dürfte aber auch noch die eines sogenannten Aroxyls mit einwertigem Sauerstoff für das Dehydroxy-binaphthylen-oxyd in Betracht kommen, da

O— O

das Radikal in einigen Fällen in der tautomeren Form reagiert [1]).

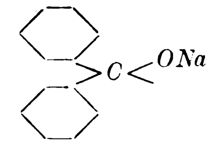
Die Metallketyle.

Eine zweite große Klasse von Verbindungen mit sogenanntem dreiwertigen Kohlenstoff wird gebildet durch die von Beckmann und Paul entdeckten [2]), von Schlenk und Mitarbeitern neuerdings eingehend studierten Metallverbindungen der Diarylketone. Das einfachste Diarylketon, das Benzophenon, addiert z. B. in absolut ätherischer Lösung bei Abschluß von Luft metallisches Natrium und liefert damit eine tief blaue, speziell gegen Sauerstoff recht empfindliche, kristallisierte Verbindung, die auf 1 Mol. Benzophenon ein Atom Natrium enthält. Schlenk interpretiert die Entstehung dieser Keton-Alkaliverbindungen so, daß er annimmt, das Alkalimetall werde vom Karbonylsauerstoff

1) Über eine Reihe ähnlicher Verbindungen, deren Dissoziation aber noch nicht sicher feststeht, s. Pummerer-Cherbuliez, Ber. d. D. chem. Ges. **47**, 2957, 1914.

2) Annal. d. Chemie 266, 1, 1891.

durch eine volle Valenz gebunden und der Karbonylkohlenstoff dadurch dreiwertig. Es müßte also die Valenzkraft des Zentralkohlenstoffes



durch zwei Phenyle und die Gruppe *ONa* ähnlich stark in Anspruch genommen werden wie durch drei Aryle in den Triarylmethylen. Zu dieser Annahme berechtigt vor allem die Tatsache, daß man das gleiche blaue Benzophenonnatrium, wie oben, auch aus Benzpinakon und Natriumäthylat in trockenem Äther gewinnen kann, eine Reaktion, die wohl nur nach folgendem Schema zu deuten ist:

$$\begin{array}{c} {C_6H_5 \atop C_6H_5} > C - OH \\ | \\ {C_6H_5 \atop C_6H_5} > C - OH \end{array} + 2 NaOC_2H_5 = \begin{array}{c} {C_6H_5 \atop C_6H_5} > C - ONa \\ \vdots \\ {C_6H_5 \atop C_6H_5} > C - ONa \end{array} + 2 HO \cdot C_2H_5$$

$$\swarrow$$

$$2\ {C_6H_5 \atop C_6H_5} > C \begin{array}{l} ONa \\ \cdot \end{array}$$

Daß in den Lösungen solcher Metall-„ketyle“ tatsächlich die monomolekulare Verbindung vorhanden ist, konnte durch indirekte Mol. Gewichtsbestimmungen bewiesen werden, zwar nicht am schwer löslichen Benzophenonkali selbst, wohl aber an einem in Äther löslichen analogen Metallketyl. Zu diesem Zweck wurde der Siedepunkt einer ätherischen Phenyl-biphenyl-ketonlösung in Stickstoffatmosphäre bestimmt. Setzte man dieser Lösung metallisches Kalium zu, so bildete sich das entsprechende Metallketyl in Lösung, ohne daß sich der Siedepunkt im geringsten änderte; die Molekülzahl mußte daher die gleiche geblieben sein, was zugunsten der Formel

$${C_6H_5 \atop C_6H_5 - C_6H_4} > C \begin{array}{l} OK \\ \cdot \end{array}$$

entschied.

Man kennt schon eine große Anzahl solcher Metallketyle und hat mit ihnen eine Reihe interessanter Umformungen durchführen

können [1]). Luftsauerstoff wirkt insofern etwas anders auf Metallketyle ein wie auf Triarylmetyle, als nicht das Peroxyd des organischen Restes entsteht, sondern Natriumsuperoxyd. Wasser zersetzt die Metallverbindungen nach folgender Gleichung:

$$2\ (C_6H_4)_2{>}C{<}^{ONa} + 2\,OHH \rightarrow 2\ (C_6H_4)_2{>}C{<}^{OH} + 2\,NaOH$$

$$\rightarrow (C_6H_4)_2{>}CO + (C_6H_4)_2{>}CH\cdot OH.$$

Kohlendioxyd schiebt sich zwischen den Karbonylsauerstoff und das Alkalimetall ein unter Bildung farbloser organischer Karbonate z. B.

$$2\ \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C_6H_4 \end{matrix}{>}C{<}^{OK} + 2\,CO_2 = \begin{matrix} \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C_6H_4 \end{matrix}{>}C - O - C{\lt}^{O}_{OK} \\ | \\ \begin{matrix} C_6H_5\cdot C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}{>}C - O - C{\lt}^{O}_{OK} \end{matrix}$$

Durch Wasser erfolgt dann Spaltung in Phenylbiphenylketon und Phenyl-biphenyl-glykolsäure:

$$\begin{matrix} \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C_6H_4 \end{matrix}{>}C - O - C{\lt}^{O}_{OK} \\ |\quad O\quad H \\ |\quad H\quad O \\ \begin{matrix} C_6H_5\cdot C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}{>}C - O - C{\lt}^{O}_{OK} \end{matrix} = KHCO_3 + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C_6H_4 \end{matrix}{>}CO + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C_6H_4 \end{matrix}{>}C{<}^{OH}_{COOK}$$

Unter bestimmten Bedingungen gelingt es auch, die freie Kohlenstoffvalenz durch ein zweites Atom Alkalimetall zu sättigen. Besonders

1) Schlenk-Weickel, Ber. d. D. chem. Ges. 44, 1182, 1911; Schlenk-Thal, Ber. d. D. chem. Ges. 46, 2840, 1913; Schlenk-Appenrodt-Michael-Thal, Ber. d. D. chem. Ges. 47, 486, 1914.

interessant ist an dieser Reaktion, daß die bis jetzt bekannten Dinatriumverbindungen der Diarylketone gegenüber den Färbungen der entsprechenden Metallketyle alle eine Farbaufhellung aufweisen. Durch die Addition des zweiten Atoms Natrium wird das blaue Benzophenonnatrium rot,



das blaugrüne Biphenyl-phenyl-keton-natrium blau, ebenso das gelbgrüne Dibiphenylketon-natrium blau. Dies entspricht vollkommen der Erwartung; denn das Molekül der Metallketyle geht ja durch die Additionsreaktionen in einen gesättigteren Zustand über, es verliert die stark chromophor wirkende freie Kohlenstoffvalenz. Mit der oben wiedergegebenen Formulierung der Dinatrium-diarylketone stehen auch in bestem Einklang ihre Umsetzungen mit Wasser und mit Kohlendioxyd, z. B.:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} O\,Na \quad HO\cdot H \\ + \\ Na \quad HO\cdot H \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OH \\ H \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} ONa \\ Na \end{matrix} + 2\,C\!\begin{matrix} /\!\!/O \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OCO_2Na \\ CO_2Na \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} + H\cdot OH \\ O-CO_2Na \\ CO_2Na \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OH \\ CO_2Na \end{matrix} + NaHCO_3.$$

Schließlich muß noch darauf hingewiesen werden, daß Eigenschaften und Umsetzungen der Metallketyle sich auch erklären lassen, wenn man in ihnen nur lockere Metalladditionsprodukte erblickt, in denen keine freie Kohlenstoffvalenz vorkommt. Schmidlin vergleicht sie mit den intensiv gefärbten Molekülverbindungen der Ketone mit Metallchloriden [1]). Auch bei ihnen wird ja die Farbe auf den geringen Sättigungsgrad des Karbonylkohlenstoffs zurückgeführt, ohne daß man bis zur Annahme einer freien Kohlenstoffvalenz greift. Um eine Brücke

1) „Triphenylmethyl“, S. 186.

zu schlagen zwischen den beiden Auffassungen, kann man sich sehr wohl denken, daß vom gesättigten Zustand bis zur freien Kohlenstoffvalenz eine ganze Reihe von Abstufungen existiert, die scharf voneinander zu trennen und gegeneinander abzugrenzen nicht immer möglich sein wird. Die Metallketyle sind vielleicht, was den Sättigungszustand ihres Karbonylkohlenstoffs anlangt, nicht als Radikale im engsten Sinne aufzufassen; immerhin stehen sie diesen in ihrem ganzen Verhalten sehr nahe.

Vier- und zweiwertiger Stickstoff.

Hier möge zunächst auf einen seit langem bekannten Fall aus der anorganischen Chemie hingewiesen sein, der als Typ der Radikaldissoziation gelten kann, nämlich auf den Zerfall von Stickstofftetroxyd in Stickdioxyd. Stickstofftetroxyd ist unzersetzt nur unter 0^0 beständig und stellt dann eine fast farblose Flüssigkeit dar, die bei -20^0 zu einer farblosen Kristallmasse erstarrt. Über 0^0 aber tritt Gelbfärbung ein, die mit steigender Temperatur sich vertieft; beim Siedepunkt 26^0 verwandelt sie sich in einen gelbbraunen Dampf, der bei noch höherer Temperatur schließlich eine tief braune Farbe annimmt. Man hat diese Vorgänge durch Dampfdichtemessungen verfolgt und konstatieren können, daß der Farbwechsel parallel mit einer Dissoziation des Moleküls verläuft:

$$\begin{array}{c} NO_2 \\ | \\ NO_2 \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} -NO_2 \\ \\ -NO_2 . \end{array}$$

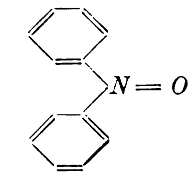
Die einzelne freie Valenz des Radikals NO_2 scheint nun ähnlich wie bei den Triarylmethylen die intensive Farbe zu bedingen.

Ein organisches Analogon zu diesem Fall haben kürzlich Wieland-Offenbächer im Diphenylstickoxyd aufgefunden [1]). Diphenylhydroxylamin läßt sich nämlich in absolut ätherischer Lösung mit Silberoxyd sehr leicht dehydrieren und liefert dabei ein Stickdioxyd, in dem ein Sauerstoff durch zwei Phenylreste ersetzt ist. Dieses Produkt ist in dimolekularer Form überhaupt nicht mehr existenzfähig.

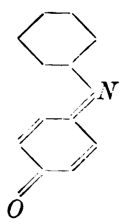
$$2\,(C_6H_5)_2{>}N\cdot OH + O = H_2O + 2\,(C_6H_5)_2{>}N{=}O.$$

1) Ber. d. D. chem. Ges. **47**, 2111, 1914.

Bei gewöhnlicher Temperatur, ja selbst bei —60° besitzt es die einfache Formel, wie Mol.-Gewichtsbestimmungen gezeigt haben. Man hat es im Diphenylstickoxyd also mit einem Radikal zu tun, das ähnlich wie NO_2 und Tribiphenylmethyl seinen Radikalzustand in sehr weiten Temperaturgrenzen beibehält. Es stellt einen tief rot gefärbten prachtvoll kristallisierenden, ziemlich vergänglichen Körper dar, der seine Radikalnatur durch eine außerordentliche Reaktionsfähigkeit gegenüber allen möglichen Reagentien dokumentiert und ähnlich dem Stickdioxyd und dem Triphenylmethyl ein charakteristisches Bandenspektrum besitzt. Immerhin scheint der Betrag an freier Valenz kein so großer zu sein, wie bei den Triarylmethylen; denn soweit die bis jetzt bekannt gewordenen Eigenschaften des Diphenylstickoxyds erkennen lassen, handelt es sich um keinen so hohen Grad des ungesättigten Zustandes. Als Konstitutionsformel kommt für das Diphenylstickoxyd wohl nur die folgende in Betracht (I):



Eine chinoide Formulierung erscheint hier von vornherein ausgeschlossen. Es wäre deshalb von besonderem Interesse, das Diphenylstickoxyd mit dem gleichfalls tief rot gefärbten isomeren Chinon-mono-anil



absorptiometrisch zu vergleichen.

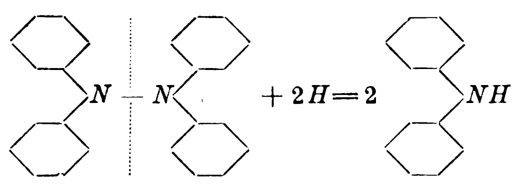
Während das Diphenylstickoxyd mit seinem vierwertigen Stickstoff in bimolekularer Form überhaupt nicht mehr aufzutreten vermag, sind substituierte Hydrazine (mit dreiwertigem Stickstoff) dargestellt worden, bei denen die Dissoziation in Radikale mit scheinbar zweiwertigem Stickstoff eben noch zu erkennen ist, da die Spaltstücke einen nur sehr beschränkten Existenzbereich besitzen.

Wie **Wieland** und Mitarbeiter entdeckten, besitzen ditertiäre

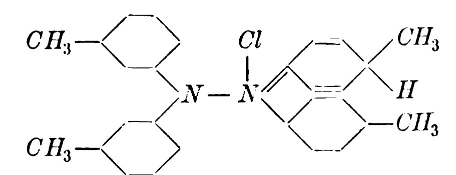
Hydrazine, die vollkommen aromatisch substituiert sind, z. B. Tetraphenylhydrazin

$N - N$

eine sehr lockere Stickstoff-Stickstoffbindung. Dies äußert sich einmal darin, daß sie durch naszierenden Wasserstoff leicht in zwei Mol. Diarylamin gespalten werden, also:



Dann läßt auf eine abnorme Beanspruchung der Valenzkraft der beiden Stickstoffatome die Tatsache schließen, daß die Tetraarylhydrazine ebensowenig wie die vollständig aromatisch substituierten Amine (z. B. das *p*-Tritolylamin) normale Salze des fünfwertigen Stickstoffs mit Säure zu liefern vermögen, sondern nur intensiv gefärbte lockere Molekularverbindungen. Solche entstehen besonders auch mit einer Reihe von Halogeniden. Damit treten sie in Parallele zu den farbigen Triarylkarbinolsalzen. Wieland teilt ihnen daher eine der Kehrmann-Gombergschen Chinolformel nachgebildete Konstitution zu und bezeichnet sie dementsprechend als Chinolimmoniumsalze, z. B.



mit welchem Rechte, das möge hier dahingestellt bleiben. Wesentlich ist, daß die Säureadditionsverbindungen mit größter Leichtigkeit eine Spaltung des Moleküls zwischen den beiden Stickstoffatomen erleiden. Danach scheint es nicht mehr befremdend, daß es schließlich auch gelungen ist, in Lösungen die spontane Dissoziation der ditertiären Hydrazine in das Radikal „Diarylstickstoff“ zu bewirken. Ähnlich wie es bei den Hexaaryläthanen die aromatischen Substituenten sind, welche

die Lockerung der Äthankohlenstoffbindung verursachen, so schwächen auch bei den ditertiären Hydrazinen hauptsächlich die Phenylgruppen die Stickst.-Stickstoffbindung. Betreffs der Substituenten im Phenylkern dagegen scheinen in der Hydrazinreihe ganz andere Gesetzmäßigkeiten zu gelten als in der Hexaaryläthanreihe. Es ergab sich nämlich das Prinzip[1]), daß negative Substituenten (wie NO_2) der Dissoziation entgegenarbeiten, positive (wie CH_3, OCH_3) sie aber erleichtern, und daß weiterhin die Orthostellung besonders günstig in diesem Sinne wirkt. Mehrere Tetraarylhydrazine sind auf ihre Fähigkeit zur Dissoziation untersucht. Sie ließen sich in folgende Reihe einordnen, die nach zunehmender Dissoziationstendenz aufgestellt ist:

p-Dinitro-tetraphenyl-hydrazin
p-Mononitro- „ „
p-Tetra-biphenyl „
p-Ditolyl-diphenyl „
p-Tetratolyl- „
p-Dianisyl-Diphenyl „
p-Tetratolyl-hydrazin
p-Tetra-anisyl-hydrazin.

Da die freien Radikale der Diarylstickstoffe äußerst unbeständig sind, ist es bis jetzt noch nicht gelungen, sie in Substanz zu isolieren. Dagegen lassen die auffälligen meist grünen Färbungen, die besonders die letzten Glieder der obigen Reihe schon in kaltem Benzol, Chloroform oder Azeton zeigen, die beim Erwärmen sich vertiefen, beim Abkühlen wieder aufhellen, keinen Zweifel an dem Auftreten von Radikalen. Um bei den mittleren Gliedern, die durch Erwärmen ihrer Lösungen erst gegen 90° eine Spaltung in der bei so hoher Temperatur rasch vergänglichen Radikale erleiden, die Dissoziation sichtbar zu machen, hat man sie unter Kühlung mit flüssiger Luft der Einwirkung von Kathodenstrahlen ausgesetzt. Dabei färbt sich z. B. Tetraphenylhydrazin schon nach kurzer Bestrahlung intensiv grün, um sich beim Unterbrechen der Bestrahlung wieder vollkommen zu entfärben[2]), analog dem beim Hexaphenyläthan beobachteten Vorgang. Ebenso vertiefen Tetraarylhydrazinlösungen beim Verdünnen ihre grüne Farbe — am Tetraanisylhydrazin von Wieland-Müller festgestellt[3]) —, was ein

1) Wieland, „Die Hydrazine", Stuttgart 1913, S. 72.
2) Wieland-Lecher, Hydrazine, S. 75.
3) Wieland-Müller, Hydrazine, S. 76.

weiterer Beweis für die Dissoziation farbloser Moleküle in gefärbte Radikale ist.

Bei der oben schon erwähnten Selbstzersetzung des Diarylstickstoffs erfolgt die Stabilisierung des Moleküls in der Art, daß gegenseitige Hydrierung und Dehydrierung stattfindet zum Diarylamin bzw. dem entsprechenden Perazin [1], z. B.

$$4\left[\begin{matrix} CH_3O-C_6H_4 \\ CH_3O-C_6H_4 \end{matrix}\right\rangle N-\Bigg] = 2\ \begin{matrix} CH_3O-C_6H_4 \\ CH_3O-C_6H_4 \end{matrix}\Big\rangle NH +$$

$$+ \quad \text{Perazin mit } N\text{-}C_6H_5\cdot OCH_3 \text{ (zweimal) und } OCH_3,\ CH_3O \text{ an den Ringen: } \ldots N(C_6H_5\cdot OCH_3) \ldots N(C_6H_5\cdot OCH_3).$$

Eine der auffallendsten Erscheinungen an den Triarylmethylen war ihre große Neigung, schon mit dem Luftsauerstoff zu verhältnismäßig beständigen Superoxyden zusammenzutreten. In dieser Beziehung verhält sich der sogenannte zweiwertige Stickstoff ganz anders, er ist gegen Sauerstoff indifferent. Dagegen hat man im Stickoxyd ein wertvolles Gruppenreagens auf ihn gefunden. Er vereinigt sich damit glatt zu Diaryl-nitrosaminen, z. B.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\Big\rangle N- \; + NO \; = \; \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\Big\rangle N-NO$$

Die Addition von Triphenylmethyl an Diphenylstickstoff ist oben bereits besprochen worden (s. S. 42).

Der „zweiwertige" Kohlenstoff.

Die Anschauungen, welche wir uns über eine freie Valenz des Kohlenstoffs oder Stickstoffs auf Grund der oben mitgeteilten Tatsache gebildet haben, scheinen nun in krassem Widerspruch zu stehen mit den Erfahrungen, die man an einigen längst bekannten Verbindungs-

1) Wieland-Lecher, Ann. d. Chemie 392, 156, 1912.

klassen, nämlich denjenigen mit „zweiwertigem" Kohlenstoff, gemacht hat. Äußert sich das Vorhandensein einer freien Valenz in einer Kohlenstoffverbindung durch ihre außergewöhnlich stark ungesättigten Eigenschaften, so stünde eigentlich zu erwarten, daß durch die Anwesenheit zweier freier Valenzen das Bestreben, diese freie Valenzenergie abzusättigen, noch erhöht wird. Beim Methylen $H_2C<$, das man bei manchen Reaktionen (vgl. S. 43) als Zwischenprodukt annehmen muß, das man aber bis heute noch nicht hat fassen können, ist dies auch der Fall. Beim Kohlenoxyd, bei der Knallsäure und den Isonitrilen aber trifft gerade das Gegenteil zu.

Der einfachsten Kohlenstoff-Sauerstoffverbindung, dem farblosen Kohlenoxyd, kommt die einfache Formel CO zu, die uns, wenn wir zunächst an der Zweiwertigkeit des Sauerstoffs festhalten, dazu zwingt, am Kohlenstoff zwei unbefriedigte Valenzen anzunehmen. Schon das Verhalten zu molekularem Sauerstoff unterscheidet aber das Kohlenoxyd wesentlich vom sogenannten dreiwertigen Kohlenstoff. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt keine Vereinigung beider Gase ein. Ja, die Entzündungstemperatur eines trocknen Kohlenoxyd-Sauerstoffgemenges liegt sogar auffallend hoch. Ebenso erfolgt die Vereinigung mit Wasserstoff und mit Wasser nur schwierig, z. B. unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Entladung und auch durch ultraviolette Strahlen. Die beiden Vorgänge lassen sich folgendermaßen formulieren:

$$O=C< + \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} = O=C\begin{matrix} H \\ < \\ H \end{matrix} \quad \text{(Formaldehyd)}$$

$$O=C< + \begin{matrix} H \\ | \\ OH \end{matrix} = O=C\begin{matrix} H \\ < \\ OH \end{matrix} \quad \text{(Ameisensäure)}$$

Leichter findet dagegen die Vereinigung des Kohlenoxyds mit den Hydroxyden der Alkali- und Erdalkalimetalle statt unter Bildung ameisensaurer Salze:

$$O=C< + \begin{matrix} ONa \\ | \\ H \end{matrix} = O=C\begin{matrix} ONa \\ < \\ H \end{matrix}$$

Die gleiche Reaktion kann auch erzwungen werden durch Einleiten von CO in Natronlauge unter Druck bei 120^0. Ziemlich leicht addiert sich nur Chlor an Kohlenoxyd. Gleiche Volumina beider Gase vereinigen sich im Sonnenlicht oder bei Anwesenheit von Katalysatoren glatt zu Phosgen:

$$O=C< + \begin{array}{c} Cl \\ | \\ Cl \end{array} = O=C<\begin{array}{l} Cl \\ Cl \end{array}$$

Auf der großen Verwandtschaft zu Halogen dürfte auch das Reduktionsvermögen, das Kohlenoxyd gegenüber Gold- und Palladiumchlorürlösungen besitzt, zurückzuführen sein.

Im großen und ganzen gewährt das Kohlenoxyd das Bild einer recht beständigen, jedenfalls nicht in dem Maße reaktionsfähigen Verbindung, wie man bei dem Vorhandensein zweier freier Valenzen erwarten sollte. Durch energische Versuchsbedingungen müssen diese vielmehr erst zum Leben erweckt werden.

Nicht ganz so träge verhält sich das Oxim des Kohlenoxyds, die Knallsäure $C = N \cdot OH$. Ihre enorme Explosivität ist mit auf das Konto ihres ungesättigten Zustandes zu schreiben und nicht nur als Folge ihrer besonderen Zusammensetzung aus Elementen, die bei der Verbrennung nur gasförmige Produkte liefern, anzusehen; denn die isomere Cyansäure ist durchaus nicht explosiv. Aber auch die nicht spontan verlaufenden Reaktionen lassen die Knallsäure als eine ziemlich labile Verbindung erkennen. In ätherischer Lösung polymerisiert sich die freie Säure sehr bald zur Meta-fulminursäure, einem Trimeren[1]):

$$3 >C=N \cdot OH \rightarrow (-\underset{\underset{N \cdot OH}{\|}}{C}-\underset{\underset{N \cdot OH}{\|}}{C}-\underset{\underset{N \cdot OH}{\|}}{C}-) \rightarrow HC-\overset{\overset{N \cdot OH}{\|}}{C}-C=N \cdot OH \quad \begin{array}{l} HC \text{ und } C=N\cdot OH: \; \underset{N}{\|} \text{—} \underset{O}{|} \end{array}$$

Eine Reihe von Additionsreaktionen, die mit den Salzen der Knallsäure, z. B. Knallquecksilber, meist ebenso gelingen, wie mit freier Säure, weisen auf „zweiwertigen" Kohlenstoff hin, wie beim Kohlenoxyd; nur erfolgen sie viel leichter. So führt die Addition von kalter konzentrierter Salzsäure zum Formyl-chlorid-oxim:

$$HO \cdot N=C< + \begin{array}{c} H \\ | \\ Cl \end{array} \rightleftarrows HO \cdot N=C<\begin{array}{l} H \\ Cl \end{array}$$

von naszierender salpetriger Säure zur Methylnitrolsäure:

$$HO \cdot N=C< + HNO_2 = HO \cdot N=C<\begin{array}{l} H \\ NO_2 \end{array}$$

und Wasserstoff addiert sich primär ganz analog,

1) Wieland-Heß, Ber. d. D. chem. Ges. 42, 1346, 1909.

$$HO \cdot N = C \Big< + H_2 = \boxed{HO \cdot \boxed{N = C \Big<^{H}_{H}}} \rightarrow H_2O + HCN$$

führt aber sekundär zur Blausäure.

Die dritte Klasse der hierher gehörenden Verbindungen, die Isocyanide, haben mit der Knallsäure das an Stickstoff doppelt gebundene „zweiwertige“ Kohlenstoffatom gemein[1]), sind ebenfalls betäubend riechende, farblose Substanzen, die ähnliche Additionsreaktionen zeigen und, wenn auch nur in beschränktem Maße, Polymerisationsfähigkeit. Daß den Isocyaniden, z. B. dem Äthylisocyanid $CH_3 \cdot CH_2 \cdot N = C\Big<$ die einfache Molekularformel zukommt, ist schon von Gautier, dem Entdecker dieser Körperklasse, durch Dampfdichtebestimmung festgestellt worden. Bei höherer Temperatur vermögen einige Glieder der Reihe sich dem Zwangszustand, den die Atomgruppierung $-N = C\Big<$ offenbar bildet, durch Umlagerung in die gesättigtere Form der Cyanide zu entziehen, z. B.

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot N = C\Big< \xrightarrow[\text{bei } 230-255^0]{} CH_3 \cdot CH_2 \cdot C \equiv N$$

Bei allen Additionsreaktionen treten, genau wie es für Kohlenoxyd und Knallsäure schon formuliert worden ist, die Addenden zunächst an den „zweiwertigen“ Kohlenstoff (Nef). Als besonders bemerkenswert möge nur die Addition von Sauerstoff, die durch Quecksilberoxyd unter Bildung von Isocyansäure-äthern bewirkt werden kann,

$$C_2H_5 \cdot N = C\Big< + HgO = Hg + C_2H_5 \cdot N = C = O$$

sowie die von Schwefel Erwähnung finden.

Keine der Verbindungen dieser drei Körperklassen weist also das Verhalten auf, wie wir es für wahre Radikale als charakteristisch erkannt haben; sie sind alle ungefärbt und, mit Ausnahme etwa der freien Knallsäure, unter gewöhnlichen Bedingungen beständig. Um nun dieses Verhalten durch die Formel zum Ausdruck zu bringen, kann man entweder annehmen, daß die beiden noch disponiblen Valenzen am Kohlenstoff sich gegenseitig irgendwie kompensieren, oder, was viel wahrscheinlicher ist, daß die überschüssige Valenzkraft des „zweiwertigen“ Kohlenstoffs sich auf den benachbarten Sauerstoff im Kohlenoxyd bzw. den Stickstoff in den Isocyaniden und der Knallsäure verteilt. Die auf diese Weise zustande

1) Nach J. Thiele (Ber. d. D. chem. Ges. **44**, 2523, 1911) vermag ein „zweiwertiges“ Kohlenstoffatom in nicht polymerisiertem Zustand überhaupt nur dann zu existieren, wenn es doppelt an ein anderes Atom gebunden ist.

kommende Bindung des endständigen Kohlenstoffatoms darf natürlich nicht als eine normale betrachtet werden; zwei seiner ungleichartig gebundenen Valenzen könnten dann während einer Reaktion sich wie freie betätigen.

Ganz freilich befriedigt auch diese Erklärungsweise noch nicht. Man sollte nach ihr erwarten, daß der Schwefel, dessen Wertigkeit doch zwischen 2 und 6 schwankt, dem Kohlenstoff gegenüber ebenso leicht mehr als zweiwertig fungieren kann wie der Sauerstoff, daß also ein Kohlenstoffmonosulfid CS die gleiche Beständigkeit besitzen müßte wie das Kohlenoxyd. Untersuchungen von Dewar-Iones[1]) führten nun zur Entdeckung eines gasförmigen Kohlenmonosulfids, das entsteht, wenn man Schwefelkohlenstoff CS_2 in Dampfform bei ca. 1 mm Druck der stillen elektrischen Entladung aussetzt. Überraschenderweise aber polymerisiert sich diese Verbindung schon bei Temperaturen, die nahe der der siedenden flüssigen Luft liegen, mit explosionsartiger Heftigkeit zu einem dunkelbraunen Polymeren, gebärdet sich also wie ein echtes Radikal, das zum Unterschied vom Kohlenoxyd wirklich zwei freie Valenzen besitzt.

1) Proc. Roy. Soc. London **83**, 526, 1910.

(Eingegangen 22. Dezember 1914.)

Magnetische Eigenschaften der Salze und anderer Verbindungen der Eisengruppe.

Von **Rudolf H. Weber.**

Mit 2 Figuren.

I. Meßmethoden.

Formeln und Definitionen.

Zur Messung der Magnetisierbarkeit an Salzen der Eisengruppe ist die wichtigste Methode die dynamische, bei der die Kraft eines inhomogenen Magnetfeldes auf einen para- oder diamagnetischen Körper zur Anwendung kommt. Der Körper ist zweckmäßig ein zylindrischer Stab (oder eine Flüssigkeitssäule), dessen Enden sich je in homogenen, aber verschiedenen Feldern befinden, das eine Ende in einem starken Magnet-

felde H, zwischen den Polen eines Elektromagneten, das andere in einem schwachen Felde H_0, das in den meisten Fällen gleich Null gesetzt werden darf, nämlich hinreichend fern von den Polen.

Es erfolgt eine Verschiebung des Stabes, wenn das Magnetfeld erregt wird, gegen eine Gegenkraft, und die beiden Felder H, H_0 müssen in einem solchen Umfange homogen sein, daß bei der Verschiebung jedes der Enden im homogenen Felde bleibt. Anderenfalls müßte die Verschiebung so reguliert werden, daß bei allen zum Vergleich kommenden Stäben das innere Ende denselben Ort im Felde H erreicht.

Die Kraft, die das Magnetfeld auf einen solchen zylindrischen Stab in seiner Längsrichtung ausübt, ist

$$K = \frac{\varkappa}{2}(H^2 - H_0^{\,2})\,q\ ^{1)}, \tag{1}$$

wenn q den Querschnitt, $\varkappa$ die Suszeptibilität, oder die Volummagnetisierbarkeit, auch kurz Magnetisierbarkeit bedeutet. $\varkappa$ ist die Magnetisierung im Einheitsfeld oder das magnetische Moment der Volumeneinheit, wenn im Körper des magnetischen Feldes 1 Gauß erzeugt wird. Mit der Permeabilität μ steht $\varkappa$ in der Relation

$$\mu = 1 + 4\pi\varkappa, \tag{2}$$

wobei μ im Äther gleich 1 angenommen ist. Es ist hier das Coulombsche Gesetz für die Anziehungskraft zweier Magnetpole m_1, m_2 in der Form

$$K = \frac{1}{\mu}\frac{m_1 m_2}{r^2}$$

vorausgesetzt. E. Cohn und andere setzen $4\pi\bar{\mu}$ statt μ ein. Dann wird im Äther $\bar{\mu} = 1/4\pi$, und

$$\bar{\mu} = 1 + \varkappa.$$

Man kann auch eine relative Suszeptibilität $\varkappa_r$, d. h. z. B. gegen Luft statt gegen den Äther, definieren

$$\mu = \mu_0 + 4\pi\varkappa_r,$$

wo μ_0 die Permeabilität der umgebenden Luft ist. Ist deren Suszeptibilität $\varkappa_0$, so wird

$$\varkappa = \varkappa_0 + \varkappa_r.$$

1) Diese Formel setzt voraus, daß das Feld H durch den eingebrachten Körper nicht merklich geändert wird. Das ist bei kleinem $\varkappa$, also bei normalen para- und diamagnetischen Körpern der Fall, nicht bei ferromagnetischen.

Außer der Suszeptibilität oder „Magnetisierbarkeit" $\varkappa$ definiert man noch die „spezifische Suszeptibilität"

$$\chi = \frac{\varkappa}{d}, \tag{3}$$

worin d die Dichte des Körpers ist. Es ist dies das magnetische Moment der Maßeinheit im Felde 1 Gauß, oder die Suszeptibilität, die der Körper haben würde, bei solcher Verdünnung, daß 1 g gerade 1 ccm erfüllen würde. Ferner ist

$$\bar{\chi} = \frac{\varkappa}{d} \cdot m, \tag{4}$$

wenn m das Molekular- oder Atomgewicht bedeutet, die „Molekulare" oder die „Atommagnetisierbarkeit" (Atommagnetismus).

Die Manometermethode[1]).

Für Salze in Lösungen finden am häufigsten die Methoden Anwendung, die sich an die klassische Quinckesche Manometermethode[2]) anschließen. Die Originalmethode benutzt ein Glasgefäß, aus einem weiten und einem engen vertikalen Schenkel bestehend, wie Fig. 1 ($^1/_4$ natürl. Größe). Der enge Schenkel kommt zwischen die Pole des

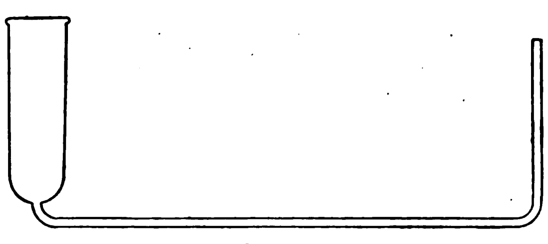


Fig. 1.

Elektromagneten. Die Dimensionen sind: Innerer Durchmesser des engen Rohres 2 mm, des weiten 25 bis 30 mm, Abstand der Schenkel 250 mm. Im Magnetfeld steigt (oder fällt) die Flüssigkeit im engen Schenkel, bis die Erdschwere die Kraft (1) kompensiert. Das gleichzeitige Sinken im weiten Schenkel kann im allgemeinen vernachlässigt werden; man kann es aber auch nach den Durchmesserverhältnissen in Rechnung setzen, so daß man nur mittels Mikroskops den engen Schenkel zu beobachten braucht.

1) Eine Kritik verschiedener Methoden gibt P. Sève, Ann. Chim. Phys. (8) **27**, 192, 1912.

2) G. Quincke, Wied. Ann. **24**, 347, 1885.

Wenn man gutes Glasrohr verwendet und die Flüssigkeit gut benetzt, ist ein kapillarer Fehler wegen Durchmesserschwankungen im engen Rohr durchaus nicht zu befürchten, auch wenn man Glasrohr benutzt, das nicht besonders auf gutes Kaliber gearbeitet ist.

Manche Salzlösungen, z. B. die der Mangansalze, verlieren schnell ihre Benetzbarkeit. Deshalb müssen die Gefäße oft und gründlich mit konzentrierter Schwefelsäure, am besten mit Kaliumbichromatzusatz, gereinigt werden. Eine Manometerkonstruktion, die rasches, gründliches Reinigen gestattet, hat Piccard[1]) angegeben.

Unzuverlässigkeiten in der Homogenität des Magnetfeldes können Fehler zur Folge haben. Sie werden durch Nullmethoden vermieden. Liebknecht und Wills[2]) haben eine solche geschaffen, indem sie die Lösung so stark verdünnten, bis sie gerade unmagnetisch wurde, bis also der Paramagnetismus des gelösten Stoffes den Diamagnetismus des Lösungsmittels kompensiert. Bei stark paramagnetischen Salzen, wie die der Eisengruppe sind, ist eine Analyse der sehr verdünnten Lösung oder eine genaue Kenntnis der hergestellten Verdünnung erforderlich. Beides bringt Schwierigkeiten mit sich; dagegen ist man von jeder Kenntnis des Magnetfeldes und den Kapillarfehlern unabhängig. Um eine größere Empfindlichkeit zu erreichen, haben die Verfasser das Kapillarrohr, in dem sich die Kuppe befindet, horizontal gestellt. Untersuchungen über den Einfluß des Verdünnungsgrades sind hiermit natürlich nicht ausführbar. Die Berechnung setzt vollkommene Additivität der magnetischen Eigenschaften des gelösten Körpers und des Lösungsmittels voraus.

Durch Veränderung des Gasdrucks auf eine der beiden freien Oberflächen der Lösung, der manometrisch abgelesen werden kann, haben Jäger und Meyer[3]) und neuerdings de Haas und Drapier[4]) eine Nullmethode erzielt.

Eine eigenartige Anwendung der hier erwähnten Theorien haben Jäger und Meyer[5]) gegeben, indem sie die Zeiten beobachteten, die eine zwischen den Polen eines Elektromagneten gehobene Flüssigkeit zum Herabsinken gebraucht, wenn der Magnet erregt und wenn er

1) A. Piccard, Arch. de Genève (4) **34**, 258, 1912.

2) O. Liebknecht u. A. P. Wills, Ann. d. Phys. **1**, 178, 1900. Die Methode ist angegeben von H. du Bois, Wied. Ann. **35**, 154, 1888; **65**, 38, 1898.

3) G. Jäger u. St. Meyer, Wien. Ber. (2) **106**, 595, 1897.

4) W. J. de Haas u. P. Drapier, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 761, 1912.

5) G. Jäger u. St. Meyer, Wied. Ann. **67**, 706, 1899.

nicht erregt ist. Die zwischen den Polen niedersinkende Flüssigkeit darf während der Beobachtungsdauer nicht aus dem homogenen Teil des Magnetfeldes heraustreten. Bei erregtem Feld wirkt der magnetische Druck (vgl. Gleichung (1))

$$\frac{\varkappa}{2}(H^2 - H_0{}^2) \tag{5}$$

dem hydrostatischen Druck entgegen.

Verwertung der Messungen.

Es seien:

p_i g Salz in 1 ccm Lösung enthalten und es sei
$\varkappa_0$ die Suszeptibilität des Lösungsmittels,
$\varkappa_i$ die des reinen Salzes,
d_i die Dichte des reinen Salzes,
s_i die der Lösung,
s_0 die des Lösungsmittels.

Dann sind $s_i - p_i$ g Lösungsmittel in 1 ccm Lösung, und es wird die Suszeptibilität der Lösung, wenn die magnetischen Eigenschaften additionell sind,

$$\varkappa = \varkappa_0 \frac{s_i - p_i}{s_0} + \varkappa_i \frac{p_i}{d_i}. \tag{6}$$

Die hydrostatische Gegenkraft ist bei Anwendung der Quinckeschen Methode

$$K' = q \cdot h_i s_i \cdot g, \tag{7}$$

wenn h_i die Höhe ist, um die sich die Kuppe im Magnetfeld H hebt, g die Gravitationskonstante. Es wird nach (1) und (7)

$$\varkappa = \frac{2g}{H^2 - H_0{}^2} \cdot h_i s_i,$$

was in (6) eingesetzt die Berechnung von $\varkappa_i$ oder des Molekularmagnetismus $\bar{\chi}_i$ (Gleichung (4)) gestattet.

Magnetische Wage und Torsionswage.

Will man feste Salze untersuchen, so kann man sie in zylindrische Form bringen und ähnlich, wie bei der Manometermethode, zwischen den Polen eines Elektromagneten untersuchen, wobei man sie an einer Wage oder an einer Torsionswage aufhängt. Pulver können in zylindrische Gefäße eingeschlossen werden. Dann muß man wegen der Luftbeimengungen, die man aus dem Gewicht und dem Volumen

berechnen kann, auch die Formel (6) anwenden. Natürlich können auch Lösungen in dieser Weise in Zylindergefäßen untersucht werden, wodurch alle Kapillarfehler vermieden werden.

An einer richtigen Wage haben schon Jäger und Meyer[1]), und später Pascal[2]) die Zylinderkörper aufgehängt. Pascal hängt an Stelle der einen Wagschale tief unter den Boden des Wagekastens die Substanz auf. Er füllt sie halb voll in ein Glasröhrchen von 10 bis 30 cm Länge und 8 mm innerem Durchmesser. Mittels eines Mikroskops kann man die Einstellung der Oberfläche der eingefüllten Substanz jeweils auf dieselbe Stelle zwischen den Magnetpolen kontrollieren. Jäger und Meyer benutzten eine vollkommen eisenfreie Wage. Sie brauchen dann mit dem Elektromagneten nicht so tief unter die Wage zu gehen.

Will man eine Torsionswage anwenden, so wird die Verwendung von Zylindern etwas schwieriger, weil sie horizontal liegen müssen.

Dagegen findet eine andere Methode der Untersuchung, ganz im inhomogenen Felde, unter Verwendung der Torsionswage mit Erfolg Anwendung. Sie bedarf sehr geringer Materialmengen, was auch von Vorteil ist; es ist sogar notwendig, den zu untersuchenden Körper in möglichst kleinem Raume angeordnet zu haben.

Befindet sich ein Körper vom Volumen τ in einem inhomogenen Felde H, so wirkt nach einer beliebigen Richtung x auf ihn eine Kraft[3])

$$K_x = \frac{\varkappa}{2}\int\limits_{\tau}\frac{\partial H^2}{\partial x}\,d\tau = \varkappa\int\limits_{\tau} H\frac{\partial H}{\partial x}\,d\tau,$$

und wenn der Körper so klein gebaut ist, daß in dem von ihm erfüllten Raume der Gradient von H^2, oder doch dessen x-Komponente als konstant angesehen werden darf, so wird (vgl. Gleichung 3)

$$K_x = \varkappa H\frac{\partial H}{\partial x}\cdot\tau = \chi H\frac{\partial H}{\partial x}\cdot m, \tag{8}$$

wenn m die Masse des Körpers bedeutet.

Eine Anordnung nach diesen Prinzipien hat schon Wiedemann[4]) angewendet, speziell auch zur Untersuchung von Salzen der Eisen-

---

1) G. Jäger u. St. Meyer, Wied. Ann. **67**, 706, 1899.

2) P. Pascal, C. R. **150**, 1054, 1514, 1910; Ann. Chim. Phys. (8) **19**, 5, 1910; vgl. weiter C. Chéneveau, C. R. **150**, 1317, 1910; P. Pascal ibid. S. 1514.

3) Vgl. Anm. 1, S. 75.

4) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **126**, 1, 1865; **135**, 177, 1868.

gruppe. Neuerdings ist diese Methode von Curie und Chéneveau[1]) ausgebildet worden.

Als Magnet dient ein Stahlringmagnet mit schneidenförmigen Polen. Das hat den Vorteil, daß man die zu untersuchenden Körper in längliche Form (Röhrchen mit Pulver oder Lösung) bringen kann, um in (8) m und damit die magnetische Kraft und das Drehmoment möglichst groß zu bekommen. Der Körper hängt an einem Arm einer Drehwage, etwas seitlich von der Ebene der Polschneiden; seine Bewegungsfreiheit ist senkrecht zu dieser Ebene also senkrecht zu den Kraftlinien gerichtet. Am anderen Arm wird ein Gegengewicht aufgehängt. Außerdem trägt dieser Arm noch eine Vorrichtung zur magnetischen Dämpfung.

Der Magnet, der auch zur Vermehrung der Empfindlichkeit durch einen Elektromagnet ersetzt werden kann, ist parallel verschiebbar, so daß der Meßkörper einmal vor, einmal hinter die genannte Ebene zu liegen kommt.

Eine Abänderung der Methode gibt Meslin[2]). Er bringt den Körper zwischen die Pole eines Elektromagneten. Um die Inhomogenität des Feldes zu erzielen, erregt er einmal den einen, einmal den anderen Pol.

Zweckmäßig wendet man, damit der Körper immer in Gegenden von gleichem $\partial H^2/\partial x$ bleibt, bei diesen Methoden Nullmethoden an, wenn das ausführbar ist, etwa durch Drehung des Torsionskopfes. Es ist in diesem Falle auch nicht nötig, schneidenförmige Pole zu verwenden, wenn man den Körper gestreckt lassen will. Es muß nur jedes Massenelement an Orten unveränderlicher Werte $\partial H^2/\partial x$ bleiben.

Will man keine Nullmethode anwenden, die bei schwach magnetischen Substanzen wegen der minimalen Kräfte Schwierigkeiten hat, so muß das Feld im Bereich der vom Meßkörper erreichten Orte gut bekannt sein.

Nach dem System der hydrostatischen Wage ist die Methode des inhomogenen Feldes von Becquerel[3]), angewendet worden, der einen beliebigen Körper einmal im Vakuum, einmal in der zu messenden Flüssigkeit untersucht.

Die bisher besprochenen Methoden können sowohl für absolute wie für relative Messungen verwendet werden. Im ersteren Falle wird

---

1) P. Curie u. C. Chéneveau, Journ. de Phys. (4) **2**, 796, 1903; Phil. Mag. (6) **20**, 357, 1910; Proc. Phys. Soc. **22**, 343, 1910; Electrician **65**, 1019, 1910.

2) G. Meslin, C. R. **140**, 1683, 1905; **141**, 102, 1905.

3) E. Becquerel, Ann. Chim. Phys. (3) **28**, 290, 1850.

Kenntnis des Magnetfeldes H, bei der letzten Methode auch die des Gradienten von H vorausgesetzt.

Sie setzen starke magnetische Felder voraus, ganz besonders wenn es sich um Untersuchungen von Wasser- oder Salzlösungen der Metalle handelt, die nicht der Eisengruppe angehören, oder um verdünnte Salzlösungen der Eisengruppe. Man benutzt dann zweckmäßig die modernsten Elektromagnete.

Nächst den älteren Ruhmkorffschen Elektromagneten kommen die von P. Weiß[1]) und der Halbringelektromagnet von H. du Bois[2]) besonders zur Verwendung. Ersterer liefert ein Feld von 30000 Gauß und braucht 2 PS. elektrischer Energie. Letzterer gibt ein Feld von 40000 Gauß bei 20 Amp. $\times$ 70 Volt, also etwa dem gleichen Energieverbrauch. Ein neueres Modell liefert 50000 Gauß in einem Raume von 1 mm Länge und 3,6 mm Durchmesser[3]).

Induktive Methoden.

Will man bei kleinen Magnetfeldern Untersuchungen von $\varkappa$ anstellen, so muß man zu einer induktiven Methode greifen, die auf der Veränderung der Selbst- oder wechselseitigen Induktion von Solenoiden durch eingeführte Körper beruht. Solche Methoden sind auch für paramagnetische Körper, besonders für Salze und Salzlösungen, mit Erfolg angewandt worden.

Borgmann[4]) hat schon 1879 für diese Zwecke eine solche Methode angegeben, Töpler und Ettingshausen[5]) haben den Diamagnetismus des Wismuts auf eine verwandte Weise untersucht. In neuerer Zeit haben P. Weiß[6]) und später Townsend[7]) in ähnlicher Weise Untersuchungen paramagnetischer Körper angestellt. Letzterer hat speziell Eisensalze untersucht. Seine Anordnung möge als Typus einer

1) P. Weiß, L'éclair. électr. **15**, 481, 1898.

2) H. du Bois, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **19**, 357, 1899. Der Elektromagnet wird von der Fabrik von Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.-Bockenheim, angefertigt.

3) H. du Bois, Versl. K. Ak. van Wet. **18**, 9, 118, 1909; **19**, 397, 1910; Zeitschr. f. Instrumentenkunde **31**, 362, 1911.

4) J. Borgmann, Beibl. **3**, 812, 1879.

5) A. Töpler u. A. Ettingshausen, Pogg. Ann. **160**, 1, 1877; vgl. auch P. Silow, Wied. Ann. **11**, 324, 1881.

6) P. Weiß, Thèse, Paris 1896. L'éclairage électrique (3) **7**, **8**, a.v. O. 1896.

7) J. S. Townsend, Phil. Trans. **187**, 533, 1896; Auszug in Proc. Roy. Soc. London **60**, 186, 1897.

induktiven Methode hier näher beschrieben werden. Die Weißsche Methode ist insofern von den anderen verschieden, als er den zu untersuchenden Körper aus einer Spirale, die sich in einem Magnetfeld befindet, heraushebt, und dadurch einen Ausschlag eines ballistischen Instruments erzielt.

Townsend hat in seiner Anordnung drei Induktionssysteme, je aus einer primären und einer sekundären Spirale bestehend. Die drei primären sind hintereinander an eine Stromquelle geschaltet. Mittels Kommutators kann der Strom umgeschaltet werden, was in den ebenfalls hintereinander geschalteten Sekundärspiralen einen Stromstoß gibt, der an einem ballistischen Galvanometer abgelesen werden kann.

Eins der induktiven Systeme besteht aus einer 47 cm langen, auf Glasrohr von 4 cm Durchmesser gewundenen Primärspule, die 4 Lagen von 1509 Windungen trägt. Die Sekundärspirale umgibt diese Spule in der Mitte in einer Länge von 8 cm. Sie besitzt 841 Windungen. In das Glasrohr kommt der zu untersuchende Körper. Dieses ist also das eigentliche Untersuchungssystem.

Die zwei anderen Induktionssysteme sind variabel. Ihre Sekundärsysteme sind so geschaltet, daß das Untersuchungssystem kompensiert wird, so daß also das ballistische Instrument den Ausschlag Null gibt. Das eine dieser Systeme ist grob variabel, die Variationen brauchen nicht meßbar zu sein. Das andere dient zur exakten Abgleichung. Seine Veränderungen genügen, um den Einfluß der in das Untersuchungssystem eingebrachten Körper zu kompensieren. Es muß meßbar variabel sein und bildet das eigentliche Meßsystem.

Die variablen Selbstinduktionen werden so eingestellt, daß das Galvanometer keinen Ausschlag gibt, wenn man bei leerem Glasrohr den Strom kommutiert. Füllt man das Glasrohr mit einer Substanz der Suszeptibilität $\varkappa$, und ist der Querschnitt q, so ändert sich die wechselseitige Induktion um

$$p = 4\pi\varkappa Q N',$$

worin, wie im folgenden auch, das elektromagnetische Maßsystem zugrunde gelegt ist. Hier ist $4\pi\varkappa Q$ die Anzahl magnetischer Induktionslinien, die der Einheitsstrom des Primärkreises durch eine Windung der Sekundärspule mehr hindurchsendet, wenn der Körper eingeführt ist, als wenn er nicht eingeführt ist. Darf man die primäre Spule des Untersuchungssystems als „unendlich lang“ ansehen, so ist

$$4\pi\varkappa \cdot Q = 4\pi\varkappa \cdot \frac{4\pi N q}{l}, \tag{9}$$

wenn N die Windungszahl, l die Länge der Primärspule des Untersuchungssystems bedeutet. N' ist die Windungszahl des Sekundärsystems.

Wenn die Primärspule nicht hinreichend lang ist, um als unendlich angesehen zu werden, muß dies noch korrigiert werden. Nach Townsend ist dann die rechte Seite in obiger Gleichung (9) zu multiplizieren mit

$$\left\{1 - 2\frac{a^2}{l^2} - \frac{q'}{q}\frac{0{,}0530}{\pi}\right\}, \tag{10}$$

wenn a den Radius der Primärspule, q' den mittleren Querschnitt der Sekundärspule bedeutet. Der erste Term dieser Korrektion, $2a^2/l^2$, rührt von der endlichen Abgrenzung der Primärspule her, der zweite von der Influenzladung auf dem eingebrachten Körper $\varkappa$, die in endlichen Solenoiden wegen der Inhomogenität des Feldes auftritt.

Nach Einführen des Körpers in das Untersuchungssystem hat man das Meßsystem so zu verändern, daß das ballistische Instrument wieder den Strom Null gibt. Dann ist die ausgeführte Änderung der wechselseitigen Induktion dieses Meßsystems gleich p, und es kann $\varkappa$ bestimmt werden.

Eine andere induktive Methode, geeignet zur Bestimmung der Magnetisierbarkeit z. B. von Salzen der Eisengruppe, hat Heydweiller[1]) ausgearbeitet. Sie beruht auf der Vergleichung der Selbstinduktionen kurzer Drahtspulen mittels der Wheatstoneschen Brücke. Die zu untersuchende Substanz wird einmal in die eine, ein andermal in die andere Spule eingeschoben. Es ergibt sich dadurch eine sehr kleine Änderung der Selbstinduktion, was eine große Empfindlichkeit der Brückendrahteinstellung erfordert. Diese Empfindlichkeit wird durch beiderseitiges Anschalten großer Widerstände an den eigentlichen Brückendraht erreicht.

Zwei Zweige der Brückenanordnung werden von den Spulen gebildet, die mittels zweier 2 m langen, parallel gespannten blanken Manganindrähte von 2 m Länge und zusammen 2,15 Ohm verbunden waren. Auf diesen Drähten glitt ein Schleifkontakt. Die beiden anderen Zweige bildeten zwei induktions- und kapazitätsfreie Widerstände von je etwa 66 Ohm. Sie waren durch den eigentlichen Meßdraht, einen 2 m langen, 4 mm dicken Manganindraht von 0,075 Ohm

1) A. Heydweiller, Boltzmann-Festschrift S. 4, 1903. Vgl. die Anordnung von P. Philipp. Rostock, Diss. 1914. Sitzber. u. Abh. der naturforsch. Ges. zu Rostock, N. F. 4, 13, 1914.

verbunden. Auf diesem glitt der zweite, zu den Messungen dienende Schleifkontakt.

Den Wechselstrom erzeugte ein Wehneltunterbrecher nach H. Starke[1]) für schwache Ströme. Das Minimum wurde mittels eines Telephons abgehört.

Auf diese Weise entsprach eine Verschiebung des Schleifkontakts um 1 mm einer Selbstinduktionsänderung von $6 \cdot 10^{-7}$ ihres Betrages.

Die beiden Induktionsspulen waren 40 mm lang, hatten 6 Lagen zu je 70 Windungen eines 0,5 mm dicken Seidendrahtes. Der äußere Durchmesser der Spulen betrug etwa 30 mm. Zentral in die Spulen waren Reagenzgläser eingesetzt, die abwechselnd (zur Verdoppelung der Empfindlichkeit) mit den zu messenden Substanzen gefüllt werden konnten. Die mittlere Feldstärke, die zur Verwendung kam, betrug im Maximum etwa 2,5 Gauß.

Die Änderung der Selbstinduktion durch Einführung der Körper: Die Windungsfläche Q einer Spule erhält man z. B. dadurch, daß man eine Linie durch einen festen Punkt legt und nun mit ihrem anderen Ende auf den Windungen von einem Ende bis zum anderen hingleiten läßt. Die Linie zwischen Windung und Punkt bestreicht dabei die Fläche Q, die sich mehrfach durchdringt. Hat der umgebende Raum die Suszeptibilität 1, so ist der Selbstinduktionskoeffizient (im elektromagnetischen Maß gemessen)

$$p_0 = \int_Q \bar{H}_n do, \tag{11}$$

worin $\bar{H}_n$ die zu Q normale Komponente des vom Einheitsstrom in der Spirale erzeugten Feldes ist.

Führt man den Körper zentral, wie in Fig. 2, ein, so wird die Selbstinduktion sich aus zwei Gründen ändern: erstens durch Einführung des veränderten Mediums in das Feld $\bar{H}$, dann aber durch Deformation des Feldes $\bar{H}$. Es überlagert sich über $\bar{H}$ ein Feld $\bar{h}$, das von den Influenzladungen auf der Oberfläche des eingebrachten Körpers herrührt. Diese Influenzladungen treten da auf, wo Kraftlinien die Oberfläche des eingebrachten Körpers schneiden. Sie fehlen, wenn die Spule und der eingeführte zylindrische Körper als unendlich lang angesehen werden können, weil dann die Kraftlinien der Oberfläche des letzteren parallel verlaufen. Dann ist also $\bar{h} = 0$. Es wird nun die Selbstinduktion

1) H. Starke, Verh. d. D. phys. Ges. 3, 100, 1901.

$$p = \int_Q H_n\, do + 4\pi\varkappa \int_q H_n\, do + \int_Q \bar{h}_n\, do + 4\pi\varkappa \int_q \bar{h}_n\, do, \qquad (12)$$

worin q der Teil von Q ist, der im Innern des eingeführten Körpers liegt.

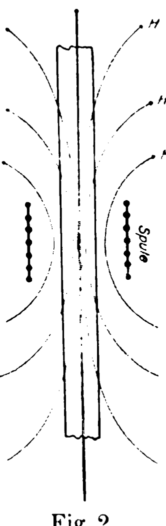


Fig. 2.

Es ist $\bar{h}_n$ jedenfalls von $\varkappa$ abhängig, und muß mit $\varkappa$ verschwinden. Eine Entwicklung nach $4\pi\varkappa$ läßt also $p - p_0$ nach (11) und (12) in der Form erscheinen

$$p - p_0 = 4\pi\varkappa p_1 + (4\pi\varkappa)^2 p_2 + \cdots, \qquad (13)$$

worin p_1, p_2 usw. von den rein geometrischen Daten der Anordnung abhängig sind. Je dünner der eingebrachte zylindrische Körper ist, um so kleiner werden die Quotienten p_2/p_1 usw., da dann weniger Kraftlinien die Oberfläche schneiden.

Ist $\varkappa$ sehr klein, wie bei normalen para- und diamagnetischen Körpern, so kann von den höheren Gliedern abgesehen werden. Es wird die Änderung der Selbstinduktion durch Einführung des Körpers proportional mit $\varkappa$.

Die Methode ist also zu relativen Messungen brauchbar.

Zum Schluß möge noch eine Methode von Silow[1]) Erwähnung finden, die aber wohl wenig Nachahmung gefunden hat. Silow hängt ein astatisches Nadelpaar auf, senkrecht zum Meridian und beobachtet

1) P. Silow, Wied. Ann. 1, 481, 1877.

die Ablenkung, die dieses System erfährt, wenn man unter der unteren Nadel eine Flüssigkeitsmasse aufstellt.

Ergebnisse der Forschungen.

II. Salzlösungen und feste Salze.

Die Gleichung (6) S. 78 bildet das von Koenigsberger[1]) aufgestellte Grundgesetz für Lösungen, das sich logisch als ein reines Mischungsgesetz ableiten läßt. Ist $\varkappa_i$ die Suszeptibilität eines Stoffes, so ist $\varkappa_i/d_i$ die Suszeptibilität, die der Körper haben würde, wenn 1 g gerade 1 ccm erfüllen würde und $K_i p_i/d_i$ diejenige, die er haben würde, wenn p_i g den Kubikzentimeter erfüllten.

Vom Lösungsmittel der Suszeptibilität $\varkappa_0$ sind $s_i - p_i$ g im Kubikzentimeter, es trägt also $\varkappa_0 (s_i - p_i)/s_0$ zu der Suszeptibilität des Ganzen bei und es wird die Suszeptibilität der Lösung

$$\varkappa = \varkappa_0 \frac{s_i - p_i}{s_0} + \varkappa_i \frac{p_i}{d_i}. \tag{1}$$

Zunächst ist also hierin $\varkappa_i$ als die Suszeptibilität des reinen Salzes anzusprechen.

Bezeichnet man mit c_0, c_i die in 1 g Lösung enthaltenen Gramm Lösungsmittel bzw. Substanz, so ist

$$c_0 = \frac{s_i - p_i}{s_i}; \quad c_i = \frac{p_i}{s_i}; \quad c_0 + c_i = 1,$$

und es folgt für die spezifische Suszeptibilität (Gleichung 3, S. 76)

$$\chi = c_0 \chi_0 + c_i \chi_i. \tag{2}$$

Diese Gleichung dient fast ausschließlich zur Berechnung von χ_i. Da man χ vielfach direkt oder indirekt durch Vergleichung mit Wasser, χ_0, erhält, so ist aus wäßrigen Lösungen berechnet χ_i direkt proportional mit χ_0, und man kann deswegen χ_i leicht auf zuverlässigere (neuere) Werte von χ_0 umrechnen, wenn man den von den betreffenden Verfassern verwendeten Wert des Wassers kennt. Es wird

$$\chi_i' = \frac{\chi_0'}{\chi_0} \chi_i,$$

wenn sich der Index $'$ auf die verbesserten Werte bezieht.

Sind die Gleichungen (1) und (2) nicht erfüllt, so kann man versuchen das darauf zurückzuführen, daß das Salz in Lösung nicht das-

1) J. Koenigsberger, Wied. Ann. 66, 698, 1898. Für den Fall, daß man die Suszeptibilität $\varkappa_0$ des Lösungsmittels gegen $\varkappa_i$ vernachlässigen kann, hat dieses Gesetz Wiedemann zuerst ausgesprochen.

selbe $\varkappa$ besitzt wie im reinen Zustand. Dabei sind zwei Möglichkeiten zu unterscheiden, die beide untersucht worden sind. Erstens, das Salz ändert durch die Lösung sein $\varkappa$ ein für allemal, behält es aber bei weiterer Verdünnung bei. Zweitens, das Salz ändert sein $\varkappa$ mit zunehmender Verdünnung, etwa infolge der Dissoziation.

Einfluß des Wassers.

Einen Unterschied zwischen gelösten und ungelösten Salzen, im Zusammenhang mit dem Kristallwasser hat Wiedemann[1]) zuerst festgestellt und später Koenigsberger[2]) nachgewiesen. Aus der Lösung des Salzes findet er für Eisenvitriol nach Gleichung (2) berechnet

$$\chi = + 75{,}0 \cdot 10^{-6};$$

für wasserfreies, gepulvertes Salz aber nur

$$\chi = + 37{,}0 \cdot 10^{-6}.$$

Aber auch für kristallwasserhaltiges Salz ergibt sich ein abweichender Wert, nämlich

$$\chi = + 28{,}0 \cdot 10^{-6} \text{ statt } 42{,}5 \cdot 10^{-6}.$$

Letzterer Wert wäre zu erwarten, wenn man die Formel (2), die für Lösungen im allgemeinen gilt, auch auf den Wassergehalt der festen Kristalle anwenden würde. Das Kristallwasser übt also bereits einen vergrößernden Einfluß auf χ aus ($28{,}0 : 42{,}5 > 37{,}0 : 75{,}0$), aber nicht so stark, wie das Lösungswasser. Für wasserfreie Salze findet Koenigsberger eine Abnahme von χ mit dem magnetischen Feld.

Jedenfalls scheint eine verwandte Wirkung zwischen dem Lösungs- und dem Kristallwasser vorzuliegen. Das zeigt sich besonders bei gewissen organischen Salzen der Eisengruppe und bei den beiden Blutlaugensalzen. So findet Oxley[3]) für reine, trockene Salze:

Eisenkarbonyl	$Fe(CO)_5$	$\chi = - 4{,}00 \cdot 10^{-7}$,
Nickelkarbonyl	$Ni(CO)_5$	$\chi = - 4{,}81 \cdot 10^{-7}$,
Ferrozyankalium	$K_4\,Fe(CN)_6$	$\chi = - 4{,}23 \cdot 10^{-7}$,
Ferrizyankalium	$K_3\,Fe(CN)_6$	$\chi = + 93{,}83 \cdot 10^{-7}$.

Ferrizyankalium ist das einzige unter diesen Salzen, das ohne Kristallwasser kristallisiert. Wenn man es in Lösung untersucht, findet man einen Wert, der sich dem der drei anderen nahe anschließt.

---

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **135**, 177 (siehe S. 191), 1868; vgl. auch St. Meyer, Wied. Ann. **69**, 236 (siehe S. 251), 1899.

2) J. Koenigsberger, Wied. Ann. **66**, 698, 1898 (siehe S. 711).

3) A. E. Oxley, Cambridge Proc. **16**, 102, 1911.

Der Diamagnetismus der drei ersten Salze ist wie der Diamagnetismus aller Körper von den Temperaturen unabhängig. Der Paramagnetismus des letzteren nimmt hyperbolisch ab. (Untersucht zwischen 230^0 und 270^0 absolut.)

Man kann hieraus schließen, daß das Kristallwasser des Ferrozyankaliums ausreicht, χ auf den Wert der Lösungen herabzudrücken. Bei dem von Koenigsberger untersuchten Eisenvitriol wird durch Lösung der Wert von χ vermehrt. Hier reicht das Kristallwasser offenbar noch nicht aus, um den Grenzwert zu erreichen.

Die Frage nach dem zur Erreichung des Grenzwertes erforderlichen Wasser kann man so stellen: Von welchem Wassergehalt an kann in der Gleichung (2) (wenn man sie auf Salz, χ_i, und Kristallwasser, χ_0, anwendet) χ_i als konstant angesehen werden? Oder kurz, von welchem Wassergehalt an gilt das Gesetz der Additivität?

E. Feytis[1]) hat von diesem Gesichtspunkt aus Kupfersulfat, $CuSO_4 + 5H_2O$, untersucht. (Das Kupfer gehört magnetisch in gewisser Beziehung in die Eisengruppe hinein, und dasselbe gilt für das Vanadium.) Das Resultat ist: Die Abspaltung von 4 Teilen Kristallwasser ändert nichts an χ_i, wohl aber die Abspaltung des letzten Teiles. Ähnliches gilt für $NiSO_4$, nicht aber für $CoSO_4$. Bei letzterem gilt die Additivität durchaus.

E. Feytis[2]) hat weiterhin Kupferchlorid untersucht, ferner Doppelsalze des Kupfers mit K, Na, NH_4. Hier zeigen die braunen anhydrischen Salze Magnetisierbarkeiten der Werte $1230 \cdot 10^{-6}$, die grünen und blauen Hydrate dagegen $1400 \cdot 10^{-6}$. Weiter untersuchte die Verfasserin eine große Zahl Chromsalze, die sehr verschiedenartige Hydrate bilden, z. B.

$$[CrCl_2(H_2O)_4]Cl + 2H_2O; \qquad [Cr(H_2O)_6]Cl_3,$$

worin das Wasser teils als Konstitutions-, teils als Hydratationswasser auftritt. Die Magnetisierbarkeiten aber sind die gleichen. Die Menge der Wassermoleküle ist maßgebend, nicht ihre chemische Bedeutung. Das stimmt mit der oben erwähnten Erfahrung von Oxley bezüglich des Ferrizyankaliums überein, ferner mit weiteren Untersuchungen von Oxley[3]) an Lösungen gewisser Salze, bei denen Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsmessungen mit zunehmender Verdünnung eine zunehmende

1) E. Feytis, C. R. **153**, 668, 1911; vgl. auch G. Wyrouboff, C. R. **156**, 1072, 1913.

2) E. Feytis, C. R. **156**, 886, 1913.

3) A. E. Oxley, Cambridge Proc. **16**, 421, 1911.

Hydratation erkennen lassen. Diese Hydratbildung hat keinen Einfluß auf die Magnetisierbarkeit.

In dieser Arbeit versucht Oxley eine molekularmagnetische Theorie des Einflusses des Wassers zu geben, indem er u. a. eine Vergrößerung des Trägheitsmomentes der Elementarmagnete durch das angelagerte Wasser annimmt.

Einfluß des Verdünnungsgrades.

Die Abhängigkeit der Magnetisierbarkeit des Salzes, d. h. der Größen $\varkappa_i$ und χ_i in den Gleichungen (1) und (2) von der Verdünnung ist sehr viel geringfügiger als die oben erwähnten Änderungen mit dem Wassergehalt. Es gelten also diese Gleichungen in weitem Maße. Wiedemann[1]) hat sie in folgenden Worten ausgesprochen:

Die Magnetisierung einer Salzlösung ergibt sich direkt durch Addition des Magnetismus des Lösungsmittels und des in demselben gelösten Salzes. Und der Magnetismus des letzteren ist proportional dem in der Raumeinheit enthaltenen Gewicht.

Nach Wiedemann hat Quincke[2]) die Magnetisierbarkeit bei verschiedenen Konzentrationen untersucht, ohne aus seinen Messungen auf eine Abhängigkeit vom Verdünnungsgrad zu schließen. Dasselbe gilt für Untersuchungen von Jäger und Meyer, Piaggesi und Koenigsberger[3]). Auch Townsend[4]) findet keine Abhängigkeit von der Konzentration. Er findet für die Lösungen aller

$$\text{Ferrisalze } 10^7 \varkappa = 2660\, W - 7{,}7,$$
$$\text{Ferrosalze } 10^7 \varkappa = 2060\, W - 7{,}7,$$

worin W das Gewicht des Eisens in 1 ccm, $-7{,}7$ die Permeabilität des Wassers bedeutet.

Jäger und Meyer (l. c.) stellen ihre Meßergebnisse graphisch dar, $\varkappa \cdot 10^6$ als Funktion der Konzentration des Metallions. Sie erhalten für Mn, Fe''', Co, Fe'', Co, Ni gerade durch den Nullpunkt gehende Linien, für Mn-Salze am steilsten, für die anderen Salze in der angegebenen Reihenfolge schwächer geneigt. Verschiedene Salze des-

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **126**, 1, 1865 (siehe S. 10).

2) G. Quincke, Wied. Ann. **24**, 347, 1885 (siehe S. 395).

3) G. Jäger u. St. Meyer, Wien. Ber. (2) **106**, 594, 623, 1897; Wied. Ann. **63**, 83, 1897; G. Piaggesi, N. Cim. (5) **4**, 247, 1902; Phys. Zeitschr. **4**, 347, 1903; J. Koenigsberger, Wied. Ann. **66**, 698, 1898.

4) J. S. Townsend, Proc. Roy. Soc. **60**, 186, 1897; Phil. Trans. **187**, 533, 1897 (siehe S. 541).

selben Metalls geben die gleichen Geraden. Fe'' ist zweiwertiges, Fe''' dreiwertiges Eisen (siehe später). Danach ist die Magnetisierbarkeit der Salzlösung nur von ihrem Metallgehalt abhängig.

Es läßt sich aber aus den Ergebnissen dieser Forscher doch, wie Heydweiller nachgewiesen hat, erkennen, daß eine Abhängigkeit des $\varkappa_i$ oder χ_i keineswegs ausgeschlossen ist, wenn man größere Genauigkeit fordert.

Die folgende von Heydweiller[1]) durch Umrechnung zusammengestellte Tabelle lehrt, daß alle die genannten Forscher Unterschiede wahrgenommen haben, die doch wohl über das Maß der Beobachtungsfehler hinausgehen, wenn sie auch keine Gesetzmäßigkeit erkennen lassen. Es bedeutet m den Gehalt an Gramm-Molekülen im Liter, χ_a den Atommagnetismus (siehe später), abgesehen von einer Zehnerpotenz. Die Zahlen mögen hier nur als relative gelten.

	Quincke		Jäger u. Meyer		Piaggesi		Koenigsberger	
	m	χ_a	m	χ_a	m	χ_a	m	χ_a
$FeCl_3$	0,452	14,87	0,40	12,34	0,87	15,75	—	—
	1,116	15,46	0,79	13,83	1,53	17,71	—	—
	4,47	15,64	1,31	13,60	3,89	13,51	—	—
	—	—	1,76	14,02	—	—	—	—
	—	—	2,23	14,20	—	—	—	—
	—	—	3,62	13,21	—	—	—	—
$MnCl_2$	0,378	15,21	1,08	15,43	0,698	17,88	—	—
	1,14	17,23	2,25	15,84	1,787	17,28	—	—
	1,70	16,71	3,55	14,83	4,52	16,37	—	—
	3,07	16,25	—	—	—	—	—	—
	3,38	16,61	—	—	—	—	—	—
$FeSO_4$	0,534	11,85	0,28	11,79	0,60	12,70	0,190	10,91
	0,802	12,88	0,53	12,44	0,97	13,88	0,425	11,81
	1,65	12,33	0,88	12,10	1,65	15,56	0,973	11,47
	—	—	1,09	13,19	—	—	—	—
$MnSO_4$	1,073	17,47	—	—	0,472	16,20	—	—
	1,621	17,97	—	—	1,321	17,37	—	—
	3,235	17,56	—	—	2,334	16,20	—	—

1) Vgl. P. Philipp, Rostock, Diss. 1914, und Sitzber. u. Abh. d. naturf. Ges. zu Rostock, N. F. 6, 13, 1914.

Manche dieser Reihen könnten dazu verleiten, ein anfängliches Anwachsen und späteres Abfallen des Atommagnetismus mit zunehmender Konzentration zu vermuten.

Von neueren Untersuchungen seien zuerst die von Meslin[1]) und Vaillant[2]) genannt. Ersterer hat Kupfersulfat und Kaliumferrizyanid untersucht. Die Ergebnisse sind die folgenden:

$CuSO_4$		$K_3Fe(CN)_6$	
Dichte	χ	Dichte	χ
fest	9,2	fest	11,4
1,1615	8,4	1,1803	9,2
1,1435	8	1,1406	9,2
1,0986	7,9	1,1130	8,8
1,0808	7,9	1,0882	8,8
1,0669	7,8	1,0875	8,8
1,050	7,9	1,0706	8,6
1,0395	7,9	1,0548	8,4
		1,0375	8

χ ist hier auf Wasser als Einheit bezogen. Es fällt sofort der große Sprung zwischen fester Substanz und den Lösungen auf; und bei zunehmender Verdünnung findet eine schwächere Abnahme von χ statt.

Zu entgegengesetztem Ergebnis kommt Vaillant bei Kobaltsalzen. Die folgenden Tabellen geben seine Resultate. Es ist n die Äquivalentzahl des Salzes im Liter, $\bar{\chi}$ der Äquivalentmagnetismus, entsprechend der Formel

$$\varkappa = \bar{\chi}_0 n_0 + \bar{\chi} n,$$

worin n_0 die Äquivalentzahl Wasser im Liter ist. $\bar{\chi}$ ist in willkürlicher Einheit gemessen.

$CoCl_2$			$Co(NO_3)^2$			$CoSO_4$		
n	$\bar{\chi}$	δ	n	$\bar{\chi}$	δ	n	$\bar{\chi}$	δ
0,3010	1410	0,649	0,3234	1394	0,654	0,3813	1338	0,346
0,6133	1397	0,581	0,6468	1378	0,589	0,7626	1324	0,287
1,4236	1366	0,479	1,2936	1351	0,495	1,5252	1300	0,218
2,9489	1326	0,335	2,5872	1316	0,365	3,0504	1279	0,145

Das bedeutet also mit zunehmender Konzentration eine Abnahme von $\bar{\chi}$. δ ist der Dissoziationsgrad.

1) G. Meslin, C. R. **140**, 1329, 1905.
2) P. Vaillant, C. R. **140**, 1632, 1905.

Vaillant versucht $\bar{\chi}$ nach der Formel

$$\bar{\chi} = c\delta + c'(1 - \delta)$$

abzuleiten, so daß c für die dissoziierten, c' für die nicht dissoziierten Moleküle charakteristische Größen sind. Es ergeben sich aber für c und c' keine konstanten Werte, ja nicht einmal eine mit δ gleichlaufende Veränderung. Dagegen sind für schwache Dissoziationsgrade die Werte c, c' für die drei Salze nahe gleich.

Weitere Beobachtungen stammen von Cabrera und Moles[1]) an Eisen- und Nickelsalzen, rein und versetzt mit HCl, mit H_2SO_4, HNO_3 und mit $NaCl$; die Zusätze der Säuren sollen bei konstanter Konzentration die Hydrolyse variieren.

Die Beobachtungen an den unversetzten Salzen sind in der nebenstehenden Tabelle wiedergegeben. Es ist m der Gehalt an Gramm Salz in 1 kg Lösung. χ ist die spezifische Suszeptibilität des Salzes, mit der es (als χ_i in Gleichung (2), S. 86) in der Lösung auftritt. n ist die Magnetonenzahl (siehe später).

Die Eisensalze zeigen eine stärkere Abhängigkeit von der Verdünnung als die Nickelsalze. Die Verfasser schließen daraus, daß eine Änderung der Modifikation des Eisens eintritt, wie sie auch bei reinem Eisen bekannt ist. Sie schließen ferner, daß die Magnetonenzahlen zwischen den Grenzen 25, 27 und 29 vertreten sind, letzterer Wert in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Frl. Feytis (vgl. VI, S. 111) an sublimierten $FeCl_3$. Einzelbeobachtungen bei beliebiger Konzentration haben deshalb keinen Wert; man muß Grenzwerte berechnen können.

Graphisch dargestellt zeigt sich zunächst ein rapides Anwachsen mit zunehmender Konzentration, später ein langsameres. Die Messungen sind bei starken Feldern ausgeführt. Für Wasser ist der Wert $-7{,}20 \cdot 10^{-7}$ bei 20^0 zugrunde gelegt.

Die Beobachtungen an $Fe(NO_3)_2$ scheinen zunächst einen Abfall von χ, dann einen Anstieg mit zunehmender Konzentration anzudeuten.

Der Einfluß des Säurezusatzes sei an einem Beispiel wiedergegeben. Es bedeutet m'/m das Verhältnis der Molzahlen von Säure und Salz bei nahezu gleicher Konzentration des letzteren (ca. 3 g pro Kilogramm). Die Verfasser deuten den Einfluß folgendermaßen: Anion und Kation

1) B. Cabrera u. E. Moles, Arch. de Genève (4) 35, 425, 1913; **36**, 502, 1913; **37**, 324, 1914. Die erste dieser Arbeiten enthält leider viele Druckfehler in den Tabellen, so daß Vorsicht geboten ist.

$FeCl_3$		
m	$\chi \cdot 10^7$	n
2,1050	784,6	27,17
4,162	797,7	27,36
8,247	806,0	27,50
12,351	813,7	27,66
23,864	840,5	28,10
48,260	862,0	28,57
90,710	872,0	28,66
148,630	876,0	28,78
$Fe(NO_3)_3$		
0,5304	524,8	27,17
1,292	521,3	27,14
1,412	523,9	27,13
2,837	541,1	27,59
5,530	557,9	28,08

$Fe_2(SO_4)_3$		
m	$\chi \cdot 10^5$	n
3,508	2320	25.99
11,73	2377	26,30
23,26	2409	26,50
33,80	2442	26,655
66,78	2470	26,81
112,6	2515	27,06
148,5	2506	27,01
153,8	2499	26,975

$Fe_2(P_2O_7)_3Na_6$		
m	$\chi \cdot 10^7$	n
10,532	284,0	25,44
20,264	296,5	25,90
31,408	300,2	26,10
60,780	303,6	26,22

$NiCl_2$		
m	$\chi \cdot 10^5$	n
22,08	440,5	16,00
83,55	437,0	15,94
158,40	441,2	16,08
227,60	452,6	16,19
346,30	438,5	15,96
$Ni(NO_3)_2$		
18,05	438,2	16,00
45,15	439,9	16,01
121,90	443,4	16,07
247,00	439,7	16,02
$NiSO_4$		
9,50	435,9	16,09
19,67	431,2	16,00
54,67	437,5	16,03
71,74	439,0	16,14
174,06	434,2	16,06
177,15	447,2	16,10
217,50	431,5	15,89
220,40	447,7	16,18

der Säure haben verschiedenen Einfluß. Das Kation wirkt der durch Lösung hervorgerufenen Veränderung entgegen, während das Anion vielleicht immer den gleichen Einfluß ausübt.

$FeCl_3 + HCl$		
m'/m	$\chi \cdot 10^7$	n
0,154	830,5	27,58
0,313	862,1	28,58
0,480	884,4	28,91
0,673	891,1	29,05
1,224	905,6	29,13
2,880	903,0	29,12
6,923	907,4	29,21

Weitere Serien von Beobachtungsdaten über die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Konzentration stammen von P. Philipp[1]). *m* bedeutet die Anzahl Grammoleküle im Liter.

$FeCl_3$		$MnSO_4$		$Ni(NO_3)_2$		$Cr_2(SO_4)_3$		$Co(NO_3)_2$	
m	$\chi \cdot 10^6$	m	$\chi \cdot 10^6$	m	$\chi \cdot 10^6$	m	$\chi \cdot 10^6$	m	$\chi \cdot 10^6$
4,314	81,15	3,748	83,34	—	—	—	—	—	—
2,743	87,15	2,287	89,39	2,980	24,12	—	—	2,636	52,72
1,420	87,58	1,743	94,31	1,489	23,35	1,052	31,93	1,310	54,05
1,139	87,55	0,8715	99,27	0,7406	21,17	0,574	31,41	0,6391	52,58
0,687	87,60	0,4344	93,98	0,3685	18,86	0,3512	35,50	0,3045	51,26
0,341	80,20	0,2169	87,82	0,1819	16,45	0,1758	34,46	0,1519	49.02
0,1708	79,42	0,1083	95,65	—	—	0,0882	33,04	—	—
0,0869	84,28	—	—	—	—	—	—	—	—

Die Messungen sind nach der von Heydweiller angegebenen induktiven Methode (vgl. 83), also bei sehr schwachen Feldern (mittlere Feldstärke 2,443 Gauß) ausgeführt. Außer beim Nickelsalz zeigt sich überall mit steigender Verdünnung zunächst ein Ansteigen, dann ein Abfallen der Magnetisierbarkeit. Wie weit die in einigen Fällen noch einmal auftretende Umkehrung zu Schlüssen berechtigt, läßt sich bisher nicht entscheiden; bei den starken Verdünnungen werden natürlich auch die Messungen unzuverlässiger. Einen Versuch, die Erreichung eines Maximums zu erklären, gibt Heydweiller[2]).

Mischungen von Lösungen.

Angeregt durch die von Heusler entdeckten magnetischen Legierungen aus Kupfer, Aluminium und Mangan haben Mc Lennan und Wright[3]) die Sulfate dieser Metalle in Lösungen gemischt, um zu entscheiden, ob auch hier eine gegenseitige Beeinflussung der Kationen eintritt. Das Ergebnis ist negativ; die Magnetisierbarkeiten der Mischungen sind rein additive Eigenschaften der Salze und ein Maximum bei einem bestimmten Mischungsverhältnis liegt nicht vor. Zu dem gleichen Resultat kommt March[4]), dessen Beobachtungen etwa in dieselbe Zeit fallen.

1) P. Philipp, Rostocker Diss. 1914 und Sitzber. u. Abh. d. naturf. Gesellsch. z. Rostock, N. F. 6, 13, 1914, ferner H. Stüdemann, Rostocker Diss. 1913.

2) Ad. Heydweiller, Verh. d. D. phys. Ges. 15, 1120, 1913.

3) J. C. Mc Lennan u. C. S. Wright, Phys. Rev. 24, 276, 1907.

4) H. W. March, Phys. Rev. 26, 29, 1907.

III. Magnetisierbarkeit und chemische Struktur.

Wenn man von der jedenfalls im allgemeinen nur geringen Abhängigkeit der Magnetisierbarkeit vom Verdünnungsgrad absieht, kann man das erst von Wiedemann[1]) und später von Quincke[2]) aufgestellte Gesetz aussprechen, das wiederholt als Annäherungsgesetz bestätigt worden ist[3]). Für die Salze der Eisengruppe (aber auch für andere Metalle) ist der spezifische Magnetismus und damit der Molekularmagnetismus im wesentlichen bedingt durch das Kation. Damit kann man den Begriff des „Atommagnetismus“ definieren (Wiedemann, Quincke), als das im Felde 1 erzeugte magnetische Moment derjenigen Salzmenge, die 1 Grammatom des Kations enthält, oder als die Suszeptibilität, die das Salz bei solcher Verdünnung (im Vakuum) haben würde, daß in 1 ccm 1 Grammatom des Kations enthalten wäre.

Dieser Atommagnetismus stimmt bei allen Salzen, die nur ein Atom des Metalls im Molekül enthalten, mit dem Molekularmagnetismus überein. Sind mehrere Atome im Molekül enthalten, so muß der Molekularmagnetismus durch die Zahl ν dieser Atome dividiert werden.

$$\chi_a = \frac{1}{\nu}\bar{\chi}.$$

Diese Definition ist durchaus erlaubt, solange man unter χ_a den Atommagnetismus des betreffenden Salzes versteht, nicht den des Metalls in ihm. Wiedemann hat (l. c.) das Gesetz ausgesprochen, daß sich die Atommagnetismen der Mangano-, Ferro-, Kobalto- und Nickelosalze wie

$$a + 2b,\ a + {}^3/_2 b,\ a + b,\ a \tag{1}$$

verhalten, während nach Jäger und Meyer (l. c.) diese Verhältnisse sind

$$6,\ 5,\ 4,\ 2, \tag{2}$$

d. h. die von Wiedemann, wenn man $a = b$ setzt.

Verschiedene Salze desselben Metalls aber geben wesentlich den gleichen Atommagnetismus.

Liebknecht und Wills[4]) haben eine große Zahl Salze der Eisen-

---

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **126**, 1, 1865; **135**, 177, 1868; Wied. Ann. **5**, 45, 1878. Weitere Literatur: G. Wiedemann, Elektrizität, 2. Aufl., **3**, § 1266 u. f.

2) G. Quincke, Wied. Ann. **24**, 347, 1885.

3) J. Koenigsberger, Wied. Ann. **66**, 707, 1898; Ann. d. Phys. **1**, 175, 1900; G. Jäger u. St. Meyer, Wien. Ber. (2) **106**, 594, 623, 1897; **107**, 5, 1898; Wied. Ann. **63**, 83, 1897.

4) O. Liebknecht u. A. P. Wills, Ann. d. Phys. **1**, 178, 1900.

gruppe untersucht; das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	χ_a		χ_a
Chromisulfat	0,00599	Kobaltofluorid	0,01037
— nitrat	629	— chlorid	1054
Chromkaliumalaun	629	— bromid	1036
— ammon. alaun	605	— jodid	1034
Manganofluorid	0,01504	— sulfat	1019
— chlorid	1540	— nitrat	1052
— bromid	1524	Nickelofluorid	0,00446
— jodid	1516	— chlorid	447
— sulfat	1514	— bromid	442
— nitrat	1536	— jodid	436
— ammon. sulfat	1509	— sulfat	435
Ferrichlorid	0,01353	— nitrat	443
— bromid	1482	Cuprichlorid	0,00165
— sulfat	1515	— bromid	157
— nitrat	1352	— sulfat	164
— ammon. alaun	1510	— nitrat	163
— ammon. oxalat	1533		
Ferrojodid	0,01282		
— sulfat	1272	H_2O angenommen	$-0,75 \cdot 10^{-6}$
— ammon. sulfat	1268		

Die Tabelle bestätigt in großen Zügen das Wiedemannsche Gesetz. Es fällt darin auf, daß das Ferrichlorid und das Ferrinitrat wesentlich aus der Reihe der Ferrisalze herausfallen. Das mag sich nach den Ergebnissen von Cabrera und Moles aus der starken Verdünnung erklären, bei der Liebknecht und Wills haben beobachten müssen (vgl. I, S. 77). In der Tat, wenn man aus dem kleinsten und dem größten Wert für $FeCl_3$ von Cabrera und Moles χ_a berechnet, durch Multiplikation mit dem Molekulargewicht 162,2 (vgl. die Tabellen S. 93), also aus den Werten $784,6 \cdot 10^{-7}$ und $907,4 \cdot 10^{-7}$, so findet man $\chi_a = 0,01273$ und 0,01472. Letzterer Wert paßt sich schon viel besser unter die anderen der Ferrisalze ein. Man müßte dann allerdings schließen, daß die Grenze in den Untersuchungen von Cabrera und Moles auch durch den größten Wert noch nicht erreicht ist, daß also die Magnetonenzahl vielleicht im Maximum 30 beträgt.

Nach den Beobachtungen von Liebknecht und Wills gilt für die Sulfate die Wiedemannsche Relation S. 95, (1), wo $b = 1,25a$ gesetzt wird, also nicht die Jäger-Meyersche Relation (2). Ferner zeigt sich hier, wie schon Jäger und Meyer (l. c.) erkannt haben, daß sich die Vermutung, Nickel müßte sich, dem Atomgewicht entsprechend, zwischen Eisen und Kobalt einreihen, nicht bestätigt.

Auch die wesentlich geringfügigeren Abweichungen in den anderen Reihen lassen sich wohl z. T. auf den Einfluß der Konzentrationen zurückführen. Wenn es gelingt, etwa durch Grenzwertbeobachtungen, diese Abhängigkeiten zu eliminieren, werden aber sicher noch kleine Unterschiede übrig bleiben, die dann dem Anion zuzuschreiben sind. Ob dann für Anion und Kation der Salze der Eisengruppe einwandsfrei das von **Wiedemann** für binäre Verbindungen und von **Henrichsen**[1]) und **St. Meyer** für organische Körper aufgestellte Gesetz der reinen Additivität gilt, ist noch nicht bestätigt. **Meslin**[2]) findet, daß es für Salze in Lösung nicht immer bestätigt wird.

Nimmt man es mit **Weiß** für gültig an, so wird man von den Atommagnetismen der Salze die der Anionen subtrahieren müssen, um dadurch erst die Atommagnetismen der Metalle zu gewinnen. Es ist sehr wohl denkbar, daß die Atommagnetismen des Kations und des Anions sich additionell zu dem des Salzes zusammensetzen, ohne daß z. B. der des Anions wieder additionell aus den Atommagnetismen der einzelnen Elemente zusammengesetzt werden kann. Auch letzteres scheint nach **Pascal**[3]) oft der Fall zu sein, doch sind die in Verbindungen auftretenden Atommagnetismen nicht die der reinen Elemente. Ferner kommt bei mehrfachen Bindungen noch ein additionelles Glied hinzu. Für normale Salze kann man die folgenden Werte des Atommagnetismus der Anionen und anderer Gruppen — z. B. *Na* in Doppelsalzen — einsetzen[4]), die aber durchaus nicht, z. B. beim Sauerstoff, die Atommagnetismen der reinen Elemente sind.

	$-\chi_a \cdot 10^6$		$-\chi_a \cdot 10^6$		$-\chi_a \cdot 10^6$
Fl	12 (?)	*H*	3,05	SO_4	38,5
Cl	21	*O*	4,8	NO_3	19,0
Br	32	*C*	6,25	*CN*	11,25
J	46,5	*S*	15,6	NH_3	15,0
		P	27,4		
Se	24	*Na*	4 (?)	H_2O	13,5
Te	39	*K*	11 (?)	*Hg*	35

1) Vgl. **S. Henrichsen**, Wied. Ann. **34**, 180, 1888; **St. Meyer**, Wien. Ber. **118**, 1007, 1904.

2) **G. Meslin**, Ann. Chim. Phys. (8) **7**, 143, 1906.

3) **P. Pascal**, Ann. Chim. Phys. (8), **19**, 5, 1910.

4) **P. Weiß**, Arch. de Genève (4) **31**, 401, 1911 (siehe S. 421); Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 718 (739), 1911.

Wertigkeit.

Daß die Ferri- und Ferrosalze nicht den gleichen Atommagnetismus besitzen, hat Wiedemann schon erkannt. Die Untersuchungen von Quincke, Koenigsberger und Liebknecht und Wills bestätigen es. Es ist das ein allgemein gültiges Gesetz, daß die Magnetisierbarkeit wesentlich von der Wertigkeit abhängig ist. In chemischer Beziehung wie in magnetischer ist ein Element in verschiedener Wertigkeit als verschiedene Elemente anzusehen. Es gilt das, wie schon Quincke[1]) erkannt hat, z. B. auch für Chrom. Neuere Untersuchungen[2]) an Mangan, Chrom, Kobalt haben es bestätigt. Die Chromo-, Mangani- und Kobaltisalze sind sehr viel unbeständiger als z. B. die Ferrosalse. Die Chromosalze oxydieren sich sehr rasch an der Luft. Das Chromochlorid mußte deshalb im Meßgefäß selbst hergestellt und unter einer Wasserstoffatmosphäre beobachtet werden. Von Manganisalzen konnten nur das Phosphat und das Chlorid zuverlässig hergestellt und beide bei Anwesenheit eines großen Überschusses an freier Säure untersucht werden. Unzuverlässiger war die Herstellung des Sulfats. Ein Kobaltisalz vollkommen frei von Kobaltosalzen so herzustellen, daß die Messungen damit ausgeführt werden und auf absolute Zuverlässigkeit Anspruch erheben konnten, ist überhaupt nicht gelungen. Einigermaßen glückte es mit Kobaltisulfat, elektrolytisch oxydiert nach Marshall; das Resultat zeigt eine beträchtliche Abweichung des Atommagnetismus von der des Kobaltosalzes. Trotzdem ist es zweifelhaft, ob der Grenzwert für vollständige Oxydation erreicht ist.

3wertige	χ_a	n	2wertige	χ_a	n
$CrCl_3$ . . .	0,00625*)	19,05	$CrCl_2$ . . .	0,01078*)	24,95
$MnPO_4$ . .	0,01084*)	25,01	$MnSO_4$ . .	0,01514*)	25,01
$MnCl_3$ . . .	0,01095*)	—	$MnCl_2$ . .	0,01540*)	—
$^1/_2\,Mn_2(SO_4)_3$	0,0115*)	—			
$^1/_2\,Fe_2(SO_4)_3$	0,01515*)	29,58	$FeSO_4$ . .	0,01272*)	27,10
$^1/_2\,Co_2(SO_4)_3$	0,00486*)	16,82	$CoSO_4$ . .	0,01019*)	24,26
$^1/_2\,Ni_2(SO_4)_3$	?	—	$NiSO_4$ . .	0,00435*)	15,90

Diese Tabelle zeigt die Ergebnisse der Messungen der Atommagnetismen. Das Zeichen *) deutet die vom Referenten gewonnenen Daten an, die übrigen sind aus den Werten von Liebknecht und Wills berechnet.

1) G. Quincke, Wied. Ann. **24**, 396, 1885.

2) R. H. Weber, Ann. d. Phys. **19**, 1056, 1906; **36**, 624, 1911; Sitzber. u. Abh. d. naturf. Ges. z. Rostock, N. F. **3**, 1911.

Auch die ersteren sind an die Skala von Liebknecht und Wills angeschlossen, entweder durch Oxydation oder durch Reduktion der zur Messung verwandten Lösung und nachheriges Einengen und Verdünnen auf das gleiche Volumen, oder durch chemische Umwandlung in ein Sulfat, wie z. B. beim Manganiphosphat, das dann durch Lösung auf dasselbe Volumen gebracht wurde, wie es das Phosphat vorher hatte. Es liegt damit also auch den Daten dieser Tabelle der Wert $-0,75 \cdot 10^{-6}$ für Wasser zugrunde.

Besonders auffällig ist, wie schon Wiedemann erkannt hat, die Abhängigkeit von der Wertigkeit beim Kupfer. Die Kupferoxydsalze sind stark paramagnetisch, die Oxydulsalze diamagnetisch; es gehören also nur die Kupriverbindungen in die Klasse der Eisengruppe.

Die bisher besprochenen chemischen Eigenschaften, speziell die Übereinstimmung der Atommagnetismen verschiedener Salze desselben Metalls, gelten nur für die Salze dieser Metalle. In Oxyden, ferner als Bestandteile komplexer Anionen, wie es z. B. beim Eisen in den Blutlaugensalzen der Fall ist, besitzen die Metalle, wie ebenfalls schon Wiedemann (l. c.) erkannt hat, eine ganz andere Magnetisierbarkeit. Pascal[1]) spricht das Gesetz hierüber folgendermaßen aus:

Immer wenn ein Metallion eines Salzes mit seiner Valenz in ein komplexes Ion oder ein Kolloid übergeht, scheint es einen Teil oder das Ganze des Magnetismus zu verlieren, den es in Salzen besitzt. Es kann sogar bis zur Umkehr der magnetischen Eigenschaften kommen.

Das Metall verliert also mit seinen chemischen Eigenschaften auch die magnetischen.

Wiedemann hat hieraus z. B. den kolloidalen Charakter des Eisensulfats in Lösungen erkannt.

Die folgenden Beispiele nach Pascal. Man sieht, daß durchaus nicht bloß die Komplexbildung im Anion nötig ist, um den Atommagnetismus zu verringern. Auch die Komplexbildung im Kation wie im Luteokobaltchlorid $Co(NH_3)_6Cl_3$ kann die Herabsetzung zur Folge haben.

	$\chi_a \cdot 10^7$		$\chi_a \cdot 10^7$
$MnSO_4$	+ 150,000	$Fe_2(SO_4)_3$	+ 152,00
$KMnO_4$	+ 2,550	$Fe_2(CN)_{12}K_6$	+ 17,30
		$Fe_2(CN)_{12}K_8$	— 3,34
$CuSO_4$	+ 15,700		
Fehlingsche Lösung . .	+ 6,260	$CoCl_2$.	+ 105,600
$CuSO_4$ + 1/10 Glyzerin .	+ 5,040	$Co(NH_3)_6Cl_3$	< 0

1) P. Pascal, C. R. 147, 56, 242, 1908; Journ. d. Phys. (4) 7, 921, 1908.

Nach **Wiedemann** zeigen die meisten Hydroxyde noch nahe den gleichen Atommagnetismus wie die Salze; dagegen ist er bei kolloidal gelösten Oxyden und wasserfreien Oxyden wesentlich kleiner. Das gleiche gilt auch für die Sulfide und andere Verbindungen. Die folgende Tabelle gibt einige Molekularmagnetismen nach St. **Meyer**[1]).

	χ_m		χ_m
Cr_2O_3	0,00362	NiO	0,00344
CrO_4H_2	0,000065	Ni_2O_3	0,00155
MnO_2	0,00238	CuO	0,000247
		Cu_2O	0,000105
FeO	0,540		
Fe_2O_3	0,017	CuS	−0,000015
		Cu_2S	−0,000023
Co_2O_3	0,00705	Cu_6P_2	−0,000057
Co_3O_4	0,0216		

Frl. **Feytis**[2]) kommt für feste Salze zu einem ähnlichen Ergebnis. Ein Beispiel bilden die verschiedenen komplexen Kobaltsalze mit dem komplexen Kation $Co(NH_3)_x$. Das Ersetzen jeder NH_3-Gruppe durch ein Cl vermindert den Diamagnetismus dieser Salze. Ebenso der Ersatz durch eine OH_2-Gruppe.

$Co(NH_3)_6Cl_3$ (Luteosalz)	−101,65
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (Purpureosalz)	−73,89
$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ (Praseosalz)	−5,14
$[Co(NH_3)_5(OH_2)]Cl_3$ (Roseosalz)	−82,16

Gleichzeitig bilden diese Untersuchungen einen Beleg dafür, daß das Kobalt, das in normalen Salzen paramagnetisch ist, diamagnetische komplexe Salze bilden kann.

Die Chromoxyde hat J. **Shukow**[3]) untersucht. Durch Glühen von CrO_3 bei etwa 505° erhielt er ein stark magnetisierbares Oxyd, $2CrO_3 \cdot Cr_2O_3$, $\chi = 0{,}0068$. Dämpfe von Chromylchlorid, durch ein heißes Rohr geleitet, geben ein Oxyd, das noch dreimal stärker magnetisierbar ist.

---

1) St. Meyer, Wied. Ann. **69**, 236, 1899; Ann. d. Phys. **1**, 668, 1900. Die von St. Meyer in seinen Arbeiten gegebenen Zahlen sind auf 1 g Mol im Liter bezogen.

2) E. Feytis, C. R. **152**, 708, 1911.

3) J. Shukow, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **41**, chem. Teil, 302, 1909; Beibl. **34**, 434, 1910.

Weitere neuere Untersuchungen über Eisenoxyde und Eisenverbindungen stammen von Wologdine, Hagen, Allan und Brown[1]). Die Ergebnisse grenzen sehr stark an die Eigenschaften des Ferromagnetismus an.

Einige Manganverbindungen hat Wedekind[2]) untersucht. Das Mangan spielt eine eigenartige Rolle, die z. B. bei den Heuslerschen Legierungen zur Geltung kommt. Während das reine Mangan, mit dem Eisen verglichen, sehr schwach magnetisch ist, wird es in diesen Legierungen — mit Aluminium und Kupfer — stark paramagnetisch. Und auch seine Salze zeigen (vgl. S. 96) eine Magnetisierbarkeit, die sogar denen der Ferrisalze überlegen ist. Es ist z. B.

für	$\chi =$	nach
Mn	$11 \cdot 10^{-6}$	Honda
$Mn\,O_2$ . . .	$27 \cdot 10^{-6}$	St. Meyer
$Mn\,Cl_2$ . . .	$127 \cdot 10^{-6}$	Jäger u. Meyer

Wedekind findet für gewisse Manganverbindungen wesentlich größere Magnetisierbarkeiten, die sich der Größenordnung nach doch schon denen des metallischen Kobalts nähern, also wesentlich über die Werte normaler Salze hinausgehen. Außerdem besitzen diese Verbindungen Eigenschaften, die dem Ferromagnetismus zukommen: Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Feldstärke und Permanenz, Hysteresis und Koerzitivkraft. Im folgenden sind die von Wedekind gefundenen Permeabilitäten, $\mu = 1 + 4\pi\varkappa$, wiedergegeben.

MnP		Mn_2Sb		MnB	
$H =$	$\mu =$	$H =$	$\mu =$	$H =$	$\mu =$
85,8	2,4	70,4	4,6	90,4	5,5
171,6	2,1	140,8	4,0	180,8	4,8
		211,2	3,6	271,2	4,3
343,2	1,8	281,6	3,2	361,6	3,8
514,8	1,8	422,4	2,9	542,4	3,5
746,5	1,6	612,5	2,5	786,5	3,3

1) Wologdine, C. R. **148**, 776, 1909; W. Hagen, Erlanger Dissertation 1912; Kolloid-Zeitschr. **13**, 4, 1913; G. E. Allan u. J. Brown, Edinb. Proc. **33**, 69, 1913.

2) E. Wedekind, Zeitschr. f. phys. Chem. 66, 614, 1909.

Mn Sb		*Co*	
$H=$	$\mu=$	$H=$	$\mu=$
88,9	12,6	88,9	31,7
177,8	11,0	133,3	27,7
266,7	9,9	177,8	24,4
355,6	9,1	266,7	20,1
533,4	7,9	355,6	17,4
773,4	6,9	533,4	14,1
		773,4	11,8

Nach Wedekind ist die Koerzitivkraft einiger *Mn*-Verbindungen größer als diejenige der meisten Eisen- und Stahlsorten. Die Remanenz des Manganborids ist so groß, daß sich aus diesem Material Magnetnadeln anfertigen lassen.

Aus allen diesen chemischen Beziehungen folgt, daß die Elemente der Eisengruppe, d. h. die Elemente, deren Atomgewichte von 52 bis 59 laufen, vom magnetischen Standpunkt aus eine exzeptionelle Rolle spielen. Ja die beiderseits anschließenden metallischen Elemente (also nicht das Krypton), das Vanadium (51) [1]) und Kupfer (63), nähern sich in ihren Eigenschaften schon denen der Eisengruppe.

IV. Abhängigkeit von der Temperatur.

Wiedemann [2]) hat zwischen 7° und 75° Eisen-, Nickel- und Kobaltsalze untersucht und gefunden, daß für alle diese Salze gemeinschaftlich das Gesetz gilt:

$$K = K_0 (1 - 0{,}00325\, t). \tag{1}$$

Auffällig ist hierbei, daß der Temperaturkoeffizient für alle Salze der gleiche ist.

Curie [3]) hat verschiedene paramagnetische Körper untersucht und findet, daß in weit größeren Grenzen, zum Teil (Palladium) zwischen 15° und 1370°, das Gesetz

$$\chi = \frac{c}{T}, \tag{2}$$

wo T die absolute Temperatur bedeutet, erfüllt ist, während diamagnetische Körper — außer Wismut und Antimon — von der Temperatur

1) St. Meyer, Ann. d. Phys. **1**, 664, 1900; E. Wedekind u. C. Horst, Chem. Ber. **45**, 262, 1912.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **126**, 1, 1865 (siehe S. 17); Wied. Ann. **5**, 45, 1878 (siehe S. 57).

3) P. Curie, C. R. **116**, 136, 1892; **118**, 1134, 1894; Journ. d. Phys. (3) **4**, 197, 1895.

nahezu unabhängig sind. Abgesehen von dem quantitativen Werte des Koeffizienten kann man das Wiedemannsche Gesetz als eine Näherungsformel in der Nachbarschaft des Gefrierpunktes ansehen, wenn man

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{273 + t} \backsim = \frac{1}{273}\left(1 - \frac{1}{273}\, t\right)$$

schreibt. Der Temperaturkoeffizient wäre danach also 0,00366. Übrigens gibt Wiedemann selber an, daß sein Wert wahrscheinlich etwas zu klein ist. Strenger müßte man setzen:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{273}\left(1 - \frac{t}{273} + \frac{t^2}{273^2} - \cdots\right). \qquad (3)$$

Plessner[1]) bestätigt für gelöste Salze das Wiedemannsche Gesetz und findet einen größeren Temperaturkoeffizienten, nämlich

$$-0{,}0035554 \pm 0{,}0000124,$$

was dem Werte 1/273 schon wesentlich näher kommt. Die Messungen von Plessner sind an Eisenchlorid, Mangansulfat, Nickelsulfat, Kobaltnitrat ausgeführt, unterhalb 100° C.

Für feste Salze finden sich Abweichungen von dieser Zahl.

Mangansulfat, wasserhaltig, gibt $\alpha = -0{,}003114$,
" bei 250° getrocknet $\alpha = -0{,}002688$,
Kobaltsulfat " " $\alpha = -0{,}002753$.

Für Nickelsulfat ist α selber eine Temperaturfunktion.

Das Curiesche Gesetz ist für die spezifische Magnetisierbarkeit aufgestellt; da aber feste Körper und Lösungen sich nur wenig mit der Temperatur ändern, so gilt es wohl ebensogut auch für die Suszeptibilität. Bei Gasen ist das etwas anders.

Curie zeigt, daß die Beobachtungsdaten von Wiedemann und auch von Plessner sich seiner Form des Gesetzes gut anpassen.

Townsend[2]) hat die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierbarkeit an Lösungen von Ferri- und Ferrosalzen zwischen 5° und 85° C untersucht. Die erhaltenen Kurven haben hyperbolische Form, wie es dem Curieschen Gesetze etwa entsprechen würde. Wendet man, wie es Townsend tat, die Wiedemannsche Form des Gesetzes an, so folgt: der Temperaturkoeffizient ist für alle untersuchten Salze der gleiche. Er ist eine Funktion der Temperatur, wie es der Form (3) entsprechen würde. Leider gibt der Verfasser keine Zahlenangaben,

1) P. Plessner, Wied. Ann. **39**, 336, 1890.

2) J. S. Townsend, Proc. Roy. Soc. **60**, 186, 1897; Nature **54**, 311, 1896; Phil. Trans. **187** 533, 1896.

so daß sich nicht berechnen läßt, ob die Curiesche Form (2) quantitativ befriedigt wird.

Die hyperbolisch abfallende Form der Temperaturmagnetisierbarkeitskurve stellt an kristallinischem Ferrizyankalium auch Oxley[1]) fest, während die diamagnetischen von ihm untersuchten eisen- und nickelhaltigen Körper keine Temperaturabhängigkeit zeigen.

Eine allgemeine Gültigkeit besitzt das Curiesche Gesetz jedenfalls nicht. Für reines Mangan, Vanadium, Chrom haben du Bois und Honda[2]) Konstanz der Magnetisierbarkeit, ja sogar ein Anwachsen mit der Temperatur gefunden, und Weiß und Kamerlingh Onnes[3]) beobachteten an diesen drei Metallen bei sehr tiefen Temperaturen (13^0 absolut) eine sehr geringe Magnetisierbarkeit, während man die 20fache derjenigen bei Zimmertemperatur erwarten sollte.

Das Curiesche Gesetz kann natürlich nur so lange gelten, wie nicht durch Temperaturänderung eine der chemischen Änderungen eintritt, die Einfluß auf die Magnetisierbarkeit besitzen, also z. B. Komplexbildung, Änderung der Wertigkeit, oder anderes. Um solchen Änderungen Rechnung zu tragen, setzt Oxley[4]) in Verallgemeinerung der Curieschen Formel für paramagnetische Körper

$$\chi_T = \sum \frac{n_p \cdot c_p}{T}, \tag{4}$$

worin c_p der Curieschen Konstanten c in Gleichung (2) für die einzelnen Bestandteile entspricht und n_p die Zahl Partikel (also etwa Grammmoleküle) der $p$ten Art in der Masseneinheit bedeutet. Diese Zahl ist von der Temperatur abhängig, und auf Grund van Laarscher Untersuchungen findet Oxley aus (4) für den Paramagnetismus

$$\chi = \frac{A}{T} + B'.$$

Ebenso ergibt sich, daß das Curiesche Gesetz für den Diamagnetismus, also die Unabhängigkeit von T, einer Verallgemeinerung fähig ist, und analog obigem zu der Form führt

$$\chi = B'' + CT.$$

Und da der allgemeinste paramagnetische Körper wegen der in

1) A. E. Oxley, vgl. II, S. 87.
2) H. du Bois u. K. Honda, Versl. K. Ak. van Wet. **18**, II, 666, 1910.
3) P. Weiß u. H. Kamerlingh Onnes, C. R. **150**, 687, 1910.
4) A. E. Oxley, Cambridge Proc. **16**, 486, 1912; **17**, 65, 1913.

ihm enthaltenen diamagnetischen Bestandteile, z. B. der Anionen, auch Diamagnetismus besitzt, erhält man die allgemeinste Form

$$\chi = \frac{A}{T} + B + CT. \qquad (5)$$

Für rein diamagnetische Körper ist $A = 0$, für stark paramagnetische, also z. B. für die Salze der Eisengruppe kann $C = 0$ gesetzt werden, weil der Diamagnetismus in diesen Körpern gegen den Paramagnetismus des Metalls vernachlässigt werden kann.

All diese Gesetze bedürfen aber noch einer weiteren Nachprüfung. Für Eisensalzlösungen hat Oxley seine Gesetze bestätigt gefunden. Die Konstanten A und B können selber von der Konzentration abhängig sein. Für Eisenchloridlösung besitzt z. B. B ein Maximum bei 2,23-fach normalen Lösungen.

Für die reinen Metalle Eisen, Kobalt, Nickel liegen neuere Untersuchungen von Honda und Takagi[1]) vor.

Bei sehr tiefen Temperaturen haben Kamerlingh Onnes und Oosterhuis[2]) Ferri-, Ferrosulfat und Manganchlorid untersucht. Es gilt — jedenfalls über 65° abs. — das Gesetz

$$\varkappa \cdot (T + \Delta) = C, \qquad (6)$$

worin C und Δ Materialkonstanten sind. Für letzteres Salz ist $\Delta = 0$; dann gilt das Curiesche Gesetz streng. Für die ersteren ist $\Delta = 31$, also bei normalen Temperaturen immerhin klein gegen T, so daß sich das Gesetz (6) für diese Temperaturen mit dem von Oxley vereinigen läßt.

Manche Forscher haben den Temperaturkoeffizienten bestimmt, ohne Spekulation auf eine Theorie. Ihre Ergebnisse haben praktische Bedeutung, wenn sie auch nur innerhalb kleiner Intervalle gelten, weil man mit ihrer Hilfe Messungen verschiedener Forscher auf dieselbe Temperatur umrechnen kann. Die folgende Tabelle gibt die Mittelwerte von Messungen von Jäger und Meyer[3]), gültig etwa zwischen 0 und 100°. Sie beziehen sich auf die Lösungen der genannten Salze, zunächst also nicht auf die daraus zu berechnenden molekularen Magnetisierbarkeiten.

---

1) K. Honda u. H. Takagi, Proc. Math. Soc. Tokyo (2) 6, 314, 1912; Beibl. **37**, 1050, 1913; ferner K. Honda, Ann. d. Phys. **32**, 1003, 1027, 1910; M. Owen, Ann. d. Phys. **37**, 657, 1912.

2) H. Kamerlingh Onnes u. E. Oosterhuis, Versl. K. Ak. van Wet. **20**, 75, 1911; **21**, 275, 1912; Comm. Phys. Lab. Leiden Nr. 122a, Nr. 129b.

3) G. Jäger u. St. Meyer, Wied. Ann. **63**, 83, 1897.

	$-\varepsilon$		$-\varepsilon$
$FeCl_3$	0,00287	$CoCl_2$	0,00255
$FeSO_4$	276	$CoSO_4$	249
$Fe(NO_3)_3$	288	$Co(NO_3)_2$	253
$MnCl_2$	261	$NiCl_2$	272
$MnSO_4$	274	$NiSO_4$	292
$Mn(NO_3)_2$	299	$Ni(NO_3)_2$	278

Die Forscher finden zwar für verschiedene Konzentrationen nicht streng die gleichen Werte; aber diese schwanken ohne Gesetzmäßigkeit um obige Mittelwerte herum.

Auffällig zeigt sich auch in dieser Tabelle, daß mindestens die Größenordnung der Temperaturkoeffizienten für verschiedene Salze die gleiche ist.

V. Abhängigkeit von der Feldstärke.

Für gewisse Oxyde und für die von Wedekind untersuchten Manganverbindungen (III, S. 101) ist eine Abhängigkeit der Magnetisierbarkeit von der Feldstärke unleugbar vorhanden. Alle diese Körper besitzen eine recht beträchtliche Magnetisierbarkeit und zeigen mehr oder weniger auch sonst Eigenschaften des Ferromagnetismus, also Hysteresis.

Im Gegensatz zu wasserhaltigen und gelösten Salzen der Eisengruppe findet Koenigsberger[1]) für wasserfreie Salze eine Abnahme von $\varkappa$ mit der Feldstärke. „Wenn der Atommagnetismus des gelösten Salzes nicht gleich dem des festen ist, ist letzterer von der Feldstärke abhängig".

Die gelösten Salze haben viele Forscher übereinstimmend von der Feldstärke unabhängig gefunden, wie oben erwähnt z. B. du Bois[2]), Koenigsberger, ferner St. Meyer[3]), die in starken Feldern untersucht haben. Townsend[4]) findet das gleiche in schwachen Feldern; zwischen 1 und 9 Gauß ist keine Änderung der Suszeptibilität wahrnehmbar.

St. Meyer, der seine Messungen zwischen 6000 und 10000 Gauß ausgeführt hat, findet als einzige Ausnahme den von ihm untersuchten Körper (Fe_2O_3), der eine deutliche Abnahme von $\varkappa$ mit dem Feld zeigt;

1) J. Koenigsberger, Wied. Ann. 66, 707, 1898 (siehe S. 731).

2) H. du Bois, Wied. Ann. 35, 137, 1888; vgl. auch H. du Bois u. O. Liebknecht, Ann. d. Phys. 1, 189, 1900.

3) St. Meyer, Wied. Ann. 69, 236, 1899 (siehe S. 260).

4) J. S. Townsend, Proc. Roy. Soc. 60, 186, 1897.

hier liegt also auch ein Oxyd vor, während nach seinen Messungen für andere Oxyde, z. B. von *Cr*, *Mn*, *Co*, *Ni*, die Unabhängigkeit von der Feldstärke ebenfalls gültig ist.

Man darf hiernach als sicher annehmen, daß — wie bei der Konzentration — im allgemeinen keine starke Abhängigkeit von der Feldstärke vorliegt.

Es ist aber zu bedenken, daß jeder Forscher nur eine Methode der Messung verwandt hat, und daß eine einzelne Methode nicht gestattet, Feldstärkenänderungen über das ganze Gebiet des Erreichbaren vorzunehmen. Es wäre also immerhin denkbar, daß beim Vergleich durch weit größere Gebiete sich doch eine Abhängigkeit beobachten ließe.

Außerdem liegen auch vereinzelte Beobachtungen vor, die die Beobachter auf eine Abhängigkeit schließen lassen. So findet Quincke für $FeCl_2$ und $FeCl_3$ eine schwache Abnahme mit der Feldstärke, was von du Bois aber auf Beobachtungsfehler geschoben wird. Stärkere Änderungen findet Quincke bei $MnCl_2$ und $FeSO_4$. Silow[1]) findet für $FeCl_3$ erst eine Zunahme, dann eine Abnahme der Suszeptibilität, ähnlich wie es beim Eisen der Fall ist. Das Maximum liegt bei 0,3 bis 0,4 abs. Einheiten (beim reinen Eisen zwischen 3 und 5 Einheiten) und beträgt etwa das Fünffache des Anfangswertes. Silow hat außer der von ihm angegebenen Methode (I, S. 85) noch eine induktive angewandt. Wylach[2]) findet diese Abhängigkeit nicht bestätigt.

Gerosa und Finzi[3]) finden bei $FeCl_3$ ein Maximum zwischen 0,15 und 1,1 abs. Einheiten, das aber viel geringfügiger ist, als es Silow angibt.

Die letzten drei Forscher beobachteten also bei sehr kleinen Feldern, während Quincke starke Felder anwendet. Bei starken Feldern hat auch Schumeister[4]) eine Abnahme der Suszeptibilität mit der Feldstärke beobachtet, aber gerade nicht bei $FeCl_3$.

Es liegen also hier vielerlei Widersprüche vor, die jedenfalls den Schluß nahelegen, daß es sich keinesfalls um eine starke Abhängigkeit handeln kann.

Heydweiller[5]) sucht der Frage dadurch näher zu treten, daß

---

1) P. Silow, Beibl. 8, 810, 1879; Wied. Ann. 11, 324, 1880.
2) O. Wylach, Diss., Münster 1905.
3) C. G. Gerosa u. G. Finzi, Atti dei Lincei (4) 6, 494, 1890.
4) J. Schumeister, Wien. Ber. (2) 83, 45, 1881.
5) Ad. Heydweiller, Ann. d. Phys. 12, 608, 1903.

er die Beobachtungen einer großen Zahl Forscher, die mit den verschiedensten Feldern gearbeitet haben, miteinander vergleicht. In Übereinstimmung mit Schumeister findet er so bei $FeCl_3$ eine sehr geringe Änderung über den ganzen Bereich von 0,1 bis 40000 Gauß. In der folgenden Tabelle sind deshalb alle Zahlen auf die Magnetisierbarkeit dieses Salzes bezogen.

	H	$\frac{\varkappa - FeCl_2}{\varkappa - FeCl_3}$	$\frac{\varkappa - MnCl_2}{\varkappa - FeCl_3}$	$\frac{\varkappa - \frac{1}{2}Fe_2(SO_4)_3}{\varkappa - FeCl_3}$	$\frac{\varkappa - FeSO_4}{\varkappa - FeCl_3}$	$\frac{\varkappa - MnSO_4}{\varkappa - FeCl_3}$
Wylach	0,1—1	—	0,90	0,86	0,66	0,81
Townsend	1—9	0,77	—	0,99	0,76	—
Heydweiller	< 15	0,79	1,02	0,96	0,80	0,90
G. Wiedemann . . .	100—1000	0,84	0,98	0,96	0,85	0,97
Piaggesi[1]	2000—5000	—	1,11	—	0,92	1,10
Quincke	6000—12500	0,85	1,07	—	0,90	1,18
Jäger u. Meyer . . .	10000—18000	0,85	1,09	—	0,91	1,10
Liebknecht u. Wills .	18000—40000	—	1,12	1,12	0,94	1,14

Vor allem die Sulfate scheinen hiernach einer beträchtlichen Abhängigkeit von der Feldstärke unterworfen zu sein; geringer ist sie für $MnCl_2$ und $FeCl_2$.

VI. Theorie der Magnetonen von Weiß.

Langevin[2]) hat eine kinetische Theorie des Para- und Diamagnetismus abgeleitet, worin er die Bewegung der Elektronen für die magnetischen Eigenschaften verantwortlich macht. Hieran anschließend hat Weiß[3]) eine Magnetonentheorie für para- und ferromagnetische Körper entwickelt.

Es sei σ_{m0} das magnetische Moment eines Moleküls beim absoluten Nullpunkt der Temperatur, wobei dieser Wert aber, um keine Voraussetzung über die absolute Größe des Moleküls machen zu müssen,

1) G. Piaggesi, N. Cim. (5) **4**, 247, 1902. Die Werte scheinen wegen großer unregelmäßiger Abweichungen der Einzelbefunde unzuverlässig.

2) P. Langevin, C. R. **139**, 1204, 1904; Soc. Franç. d. Phys. **222**, 3, 1905; Ann. Chim. Phys. (8) **5**, 70, 1905; Vergl. weiter J. Kroo, Ann. d. Phys. **42**, 1354, 1913; E. Holm, Ann. d. Phys. **44**, 241, 1914.

3) P. Weiß, C. R. **152**, 79, 184, 367, 688, 1911; Arch. de Genève (4) **31**, 401, 1911, **34**, 197, 1912; **35**, 406, 1913; Le Radium **8**, 301, 1911; Vortrag auf d. Deutsch. Naturf.-Vers. in Karlsruhe, 1911 (Phys. Zeitschr. **12**, 935, 1911.)

auf ein Grammolekül bezogen sein mag, da es im folgenden nur auf Verhältnisgrößen ankommt. Jedes Molekül besitzt, auch wenn der Körper sich nicht in einem Magnetfeld befindet, dieses Moment, das dann nach außen hin nur deshalb nicht wahrnehmbar ist, weil die Moleküle sich in vollkommener Unordnung befinden. Jede thermische Unruhe — also bei Temperaturen über dem absoluten Nullpunkt — wird den Wert dieses Momentes scheinbar verkleinern, weil sie der orientierenden Wirkung eines Magnetfeldes entgegenwirkt.

Es sei ferner σ_m das magnetische Moment des Grammoleküls, wenn im Innern des Körpers — durch Magnetisierung von außen her — ein Magnetfeld H erzeugt wird, so daß also (I, Gl. 2a)

$$\chi = \frac{\varkappa}{d} m = \frac{\sigma_m}{H} \tag{1}$$

ist.

Auffällig ist, daß die aus dieser Auffassung abgeleitete Theorie auch für Eisen eine Bestätigung findet. Es ist auch Eisen ein „Langevinsches Gas". Im folgenden soll nur an normale paramagnetische Körper gedacht werden.

Setzt man

$$\frac{\sigma_{m_0} \cdot H}{RT} = a, \tag{2}$$

worin R die (absolute) Gaskonstante $= 83{,}155 \cdot 10^6$ Erg/Grad, bedeutet, so wird nach der Theorie von Langevin

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_{m_0}} = \text{cot. hyp.}\, a - \frac{1}{a}; \tag{3}$$

und mit wachsendem a, also mit wachsendem Feld H oder mit abnehmender Temperatur T, nähert sich, wie erforderlich, dieser Wert der 1, also σ_m dem σ_{m_0}, mit abnehmendem a dagegen dem Werte 0. Eine Entwicklung der rechten Seite nach a liefert in den zwei ersten Gliedern

$$\frac{a}{3} - \frac{a^3}{45}.$$

Bei kleinem Werte von a kann man sich mit dem ersten Gliede begnügen und es folgt

$$\chi = \frac{\sigma_{m_0}^2}{3RT}, \tag{4}$$

und

$$\chi \cdot T = C_m;$$

die „Curiesche Konstante". Auf die Masseneinheit bezogen, folgt das Curiesche Gesetz in der von ihm ausgesprochenen Form

$$\chi \cdot T = C.$$

Mit Hilfe der Gleichung (4) läßt sich das Moment σ_{m_0} berechnen. Für eine schwach paramagnetische Substanz ist also

$$\sigma_{m_0} = \sqrt{3\,R\,T\cdot\bar{\chi}} \tag{5}$$

$$a = H\cdot\sqrt{\frac{3\,\bar{\chi}}{R\,T}},$$

und dieses a muß klein sein, damit die Formel (4) berechtigt ist. Das ist wegen des großen Wertes von R leicht erreicht.

Übrigens darf auch nur bei normalen paramagnetischen Körpern für das Feld im Innenraum H, der Wert des Feldes gesetzt werden, der am Orte des eingeführten Körpers vor dessen Einführung geherrscht hat.

Weiß hat nun gefunden, daß die so berechneten Werte von σ_{m_0} in einer großen Zahl von Fällen ganzzahlige Vielfache eines universellen Wertes

1122,1 C. G. S.[1])

sind. Dieser Wert ist nach seiner Annahme das Moment des „Grammmagnetons", wobei er die Vorstellung bildet, daß jedes paramagnetische Molekül oder Atom eine gewisse Anzahl „Magnetonen" enthält, deren Moment, auf ein Grammolekül oder Grammatom bezogen, obigen Wert besitzt.

Zwei Korrektionen sind an den durch Beobachtung an Salzen gewonnenen Werten von $\bar{\chi}$ noch anzubringen. Erstens sind die paramagnetischen Kationen, z. B. Fe in $FeSO_4$, begleitet von diamagnetischen Anionen. Danach muß zunächst einmal von $\bar{\chi}$ der molekulare Diamagnetismus abgezogen — der absolute Wert also addiert — werden. (Vgl. III, S. 97.) Dann aber ist nach Langevins Theorie, auf der ja die Weißsche aufgebaut ist, jeder Körper von Haus aus diamagnetisch und nur in gewissen Körpern lagert sich über den Diamagnetismus der Paramagnetismus der Magnetonen. Also wäre auch dieser Diamagnetismus abzuziehen, wofür aber bisher alle Anhaltspunkte fehlen. Es ist ja anzunehmen, daß dieser Diamagnetismus wie bei den meisten diamagnetischen Körpern nur klein ist. Bei stark paramagnetischen Körpern, wie es die Salze der Eisengruppen sind — deren Paramagnetismus immer noch klein genug ist, um die hier besprochene Theorie berechtigt erscheinen zu lassen — wird man also auf diese Korrektur verzichten können.

1) An Metallen bei sehr tiefer Temperatur hat Weiß den Wert 1123,5 C. G. S. gefunden, d. i. ein Unterschied von 1,3 Promille.

Weiß selber hat seine Theorie vor allem an ferromagnetischen Substanzen, z. B. Magnetit, auf Grund eigener Messungen nachgeprüft, dann an seltenen Erden nach Bestimmungen von M. Urbain; aber auch an Salzen und anderen Verbindungen an der Hand von Pascalschen Messungen, Messungen von Liebknecht und Wills, wie nach Untersuchungen von Frl. Feytis[1]). In den folgenden Tabellen sind die Resultate zusammengestellt, zu denen Weiß auf Grund des Materials dieser Beobachter kommt. Nachprüfungen anderer Forscher sind schon früher (II, S. 93, III, S. 98) angeführt.

Pascal	n	Feytis	n
Kaliumferricyanür	10,41	$FeCl_3$ subl.	28,83
Ammon. ferripyrophosphat .	21,89	$FeCl_3$, $2NH_4Cl$, H_2O .	26,99
Ammon. ferricitrat	21,96	FeF_3, $3NH_4F$	28,94
Natriumferripyrophosphat . .	24,04	FeF_3, $2NH_4F$, H_2O .	29,19
Natriumferrimetaphosphat .	28,03	FeF_3, $3H_2O$	21,23
Ferrichlorid	27,93	Ferriacetylacetat . .	25,05
Ferrisulfat	30,09	Mn_3O_4	17,97
		$CoCl_3$	20,04
Kaliumferrometaphosphat . .	25,99	Cobaltoacetylacetat . .	21,12
Natriumferroxalat	27,11	$[Co(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3]$.	20,16
Natriumferropyrophosphat .	27,91	$[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]$ —	
Ferrosulfat[2])	27,69	$[Co(NH_3)_2(C_2O_4)_2]$	20,16

Liebknecht-Wills	NiF_2	$NiCl_2$	$NiBr_2$	NiJ_2	$NiSO_4$	$Ni(NO_3)_2$
$n =$	16,06	16,11	16,06	16,01	15,95	16,02

Neuerdings hat P. Philipp an den von ihm gefundenen Maximalwerten (vergl. II, S. 94) die Zahlen n berechnet, desgleichen für die beiden von ihm beobachteten Minimalwerte bei größter Konzentration, n', und größter Verdünnung, n''. Philipp findet in der Tat meist nahezu ganze Zahlen für n, nicht bei $FeCl_3$. Bei $Cr(NO_3)_2$ ist bemerkenswert, daß zwar n nicht einer ganzen Zahl nahe liegt, wohl aber n'', also der für größte Verdünnung geltende Wert. (Vgl. folg. Tabelle.)

Wedekind und Horst[3]) haben verschiedene Vanadiumverbindungen

1) P. Weiß, C. R. 152, 367, 688, 1911; Verh. d. D. Phys. Ges. 13, 718, 1911; E. Feytis, C. R. 152, 708, 1911. In all dem von Weiß verwandten Beobachtungsmaterial ist für Wasser $\chi = -0{,}75 \cdot 10^6$ angenommen.

2) Die Beobachtungen von Liebknecht und Wills geben nach P. Weiß' Berechnung für Ferrosulfat $n = 27{,}05$. Vgl. auch III, S. 98.

3) E. Wedekind u. C. Horst, Chem. Ber. 45, 262, 1911.

Philipp			
	n	n'	n''
$Fe\,Cl_3$	28,65	27,57	27.27
$Mn\,So_4$	29,03	27,71	28,18
$Mn(NO_3)_2$	29,06	27,45	28,74
$Ni(NO_3)_2$	16,07	16,07	13,31
$Cr_2(SO_4)_3$	20,04	19,17	19,48
$Cr(NO_3)_3$	18,56	18,36	18,06
$Co(NO_3)_2$	23,95	23,66	22,83

untersucht, in denen das Vanadium mit vier verschiedenen Valenzen auftritt (vgl. die folgende Tabelle).

Wedekind und Horst		
	$\chi \cdot 10^{-6}$	n
VO	+ 50,06	13,90
V_2O_3	13,88	10,92
VO_2	3,73	4,19
V_2O_5	0,86	2,99
VS	7,22	5,86
V_2S_3	8,95	10,00
V_2S_5	12,55	11,90
$VOCl$	27,16	13,18
VN	4,13	3,92

Man erkennt aus all diesem Material[1]) daß in der Tat sehr oft nahezu ganzzahlige Werte für n herauskommen. Es finden sich aber einige wesentliche Abweichungen. Man wird unwillkürlich an die Atomgewichte der Elemente erinnert, die ja auch vielfach nahezu ganzzahlig sind, aber doch wieder manchmal beträchtliche Abweichungen zeigen.

Wenn man die Beobachtungen von Cabrera und Moles (II, S. 92) berücksichtigt, kann man für diese Abweichungen der Magnetonenzahlen eine einfache Erklärung finden. Es ist natürlich, daß bei Mischungen verschiedene Modifikationen Mischwerte der n herauskommen, die nicht ganzzahlig sein werden. Damit erklärt es sich auch vielleicht, daß verschiedene Beobachter für dieselben Körper verschiedene Werte

1) Vgl. die Kritik von A. Heydweiller, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 1063, 1911, und die Erwiderung darauf von R. Gans, Ebenda **13**, 367, 1912.

von *n* gefunden haben. Und im Einklang damit würde sich auch erklären, daß für Nickelsalze, die offenbar nur eine Modifikation bilden, wie sich aus der geringen Abhängigkeit vom Verdünnungsgrad (II, S. 93) ergibt, übereinstimmend der Wert 16 gefunden wird (Cabrera u. Moles, II, S. 93, Liebknecht u. Wills, VI, S. 111, Philipp, VI, S. 112).

(Eingegangen 6. März 1915.)

Besprechungen.

Die Kultur der Gegenwart, ihre Entwicklung und ihre Ziele. Herausgegeben von Paul Hinneberg. Teil III, Band I, Physik, unter Redaktion von E. Warburg, bearbeitet von F. Auerbach, F. Braun, E. Dorn, A. Einstein, J. Elster, F. Exner, R. Gans, E. Gehrcke, H. Geitel, E. Gumlich, F. Hasenöhrl, F. Henning, L. Holborn, W. Jäger, W. Kaufmann, E. Lecher, H. A. Lorentz O. Lummer, St. Meyer, M. Planck, O. Reichenheim, F. Richarz H. Rubens, E. v. Schweidler, H. Starke, W. Voigt, E. Warburg, E. Wiechert, M. Wien, W. Wien, O. Wiener, P. Zeeman. Mit 106 Abbildungen im Text. X u. 762 S. Lex.-8. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner. 1915. Preis M. 22.—, in Leinwand M. 24.—, in Halbfranz M. 26.—

„Vermeßner Wunsch, von Angesicht zu sehn
Den Geist des Weltalls, dem wir all' entstammen.
Wollt' er zu solcher Gnad' uns je verdammen,
In Todesschauern müßten wir vergehn
Gleich jenem tör'gen Weib, auf dessen Flehn
Zeus niederfuhr im Glanz der Himmelsflammen;
Ein Aschenhäuflein sank vor ihm zusammen,
Zu schwach, dem Gotteshauch zu widerstehn."

Diese Worte aus Paul Heyses „Merlin" kennzeichnen unser Unvermögen, jemals in die letzten Tiefen der Natur einzudringen. Sollen wir deshalb von jeder Naturforschung überhaupt Abstand nehmen? Keineswegs. Der Bergsteiger, sofern er nicht etwa ein Bergfex ist, dem die Kraxelei und die Gipfelbezwingung Selbstzweck sind, sondern der Bergsteiger, der um des Genusses der Naturschönheiten willen wandert, wird auch in der Erreichung von Vorgipfeln Befriedigung finden und wird es nicht verschmähen, während seines Anstieges von Zeit zu Zeit Rast zu machen, um das vor ihm sich ausbreitende Landschaftsbild freudig zu genießen. Einem solchen Wanderer gleicht der Naturforscher, und zu einer Rast auf dem Wege lädt uns das vorliegende Buch ein. Der Ort, an dem wir rasten, bietet uns einen weiten Überblick über die vielen und vielerlei Gebiete der

Physik, und unsere Führer sind Männer, denen diese Gefilde seit langen Jahren eng vertraut sind. Sie vermögen daher, uns über alles, was wir sehen, erschöpfende und zuverlässige Auskunft zu erteilen. Wie man nun in jedem Landschaftsbilde eine charakteristische Eigentümlichkeit zu entdecken vermag, welche eben dieses Bild von allen ihm ähnlichen unterscheidet, so können wir auch ein Charakteristikum finden, welches diesen Überblick über die Physik der Gegenwart kennzeichnet. Ich meine die befruchtende Wirkung der Elektronentheorie, die sich auf jedem einzelnen Sondergebiete bemerkbar gemacht hat. Diese Wirkung kommt in dem vorliegenden Buche ganz besonders deutlich zur Geltung, vielleicht eben deshalb, weil wir seitens einer so großen Anzahl verschiedener Forscher immer und immer wieder auf sie hingewiesen werden. Als eine zusammenfassende Übersicht über alles, was die physikalische Forschung bis zur Mitte des zweiten Jahrzehntes dieses Jahrhunderts geleistet hat, bildet dieses Buch ein Kulturdenkmal von bleibendem Werte. Iklé.

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen. (Lichtelektrischer Effekt.)

M. Aganin, Über die Elektrizitätsentwicklung bei abreißenden Wassertropfen. Ann. d. Phys. **45**, 1003—1012, 1914.

M. Aganin, Über Wasserfallelektrizität bei feinen Strahlen. Ann. d. Phys. **45**, 1013—1038, 1914.

A. E. Hennings, A study of contact potentials and photoelectric properties of metals in vacuo, and the mutual relation between these phenomena, Phys. Rev. **4**, 228—246, 1914.

F. Horton, On the action of a Wehnelt cathode. Phil. Mag. **28**, 244 bis 252, 1914.

W. H. Jenkinson, On concentration cells in ionized gases. Phil. Mag. **28**, 685—692, 1914.

S. J. Kalandyk, On the conductivity of salt vapours. Proc. Roy. Soc. **90**. 634—647, 1914.

P. Lenard, Über Elektronen und Metallatome in Flammen, Bewegungsvorgänge, Lichtemission. Ber. Heidelb. Akad. **1914**, 17. Abh.

C. Ramsauer, Über eine direkte magnetische Methode zur Bestimmung der lichtelektrischen Geschwindigkeitsverteilung. Ber. Heidelb. Akad. **1914**, 19. Abh.

C. Ramsauer, Über die lichtelektrische Geschwindigkeitsverteilung und ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge. Ber. Heidelb. Akad. **1914**, 20. Abh.

C. Ramsauer, Über eine direkte magnetische Methode zur Bestimmung der lichtelektrischen Geschwindigkeitsverteilung. Ann. d. Phys. **45**, 961—1002, 1914.

C. Ramsauer, Über die lichtelektrische Geschwindigkeitsverteilung und ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge. Ann. d. Phys. **45**, 1121—1159, 1914.

W. Schottky, Über den Einfluß von Strukturwirkungen, besonders der Thomsonschen Bildkraft, auf die Elektronenemission der Metalle. Phys. Zeitschr. **15**, 872—878, 1914.

Ch. Sheard, The positive ionisation from heated platinum. Phil. Mag. **28**, 170—187, 1914.

O. Stuhlmann jr., On the asymmetric emission of photo-electrons from thin films of platinum. I. Phys. Rev. **4**, 195—207, 1914.

F. Stumpf, Die Beeinflussung des lichtelektrischen Effektes durch Wasserstoffbeladung bei Palladium. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 989—994, 1914.

H. A. Mc Taggart, Electrification at liquid gas-surfaces. Phil. Mag. **28**, 367—378, 1914.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

L. L. Campbell, Disintegration of the aluminium cathode. Phil. Mag. **28**, 347—354, 1914.

P. J. Edmunds, The discharge of electricity from points. Phil. Mag. **28**, 234—244, 1914.

Ch. E. Guye, Stabilisation de l'arc électrique entre métaux. Bull. soc. Vaud. **50**, 20—23, 1914.

A. Hagenbach et **W. Frey,** Mesures à l'arc voltaïque continu entre des électrodes de nickel. Arch. sc. phys. et nat. **38**, 229–236, 1914.

R. Lindemann u. **E. Hupka,** Theorie der Lieben-Röhre mit einem Beitrag zur Frage der Trägheit der Gasentladungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 881—894, 1914.

F. H. Newman, Note on the ionization potential of mercury vapour. Phil. Mag. **28**, 753—756, 1914.

A. Occhialini, Scintilla e argo. Cim. **7**, 365–378, 1914.

L. Puccianti, Alcuni effetti curiosi del campo magnetico sulla luminosità negativa. Cim. **8**, 109—122, 1914.

A. Righi, Über die Theorie der ionomagnetischen Drehungen. Phys. Zeitschr. **15**, 833—838, 1914.

B. Winawer u. **F. Pfeiffer,** Gleitfunken-Beobachtung an Röntgenröhren. Phys. Zeitschr. **15**, 895—897, 1914.

3. Elektrische Strahlen.

N. Åkesson, Über die Geschwindigkeitsverluste bei langsamen Kathodenstrahlen. Ber. Heidelb. Akad. **1914**, 21. Abh.

N. Campbell, The ionisation of platinum by cathode rays. Phil. Mag. **28**, 286—302, 1914.

O. Devik, Die Fortpflanzung elektrischer Schwingungen durch Gasmassen als störender Faktor bei Versuchen an Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **45**, 941—960, 1914.

J. Gedult v. Jungenfeld, Die Streuung der Beta-Strahlen des Uran-*X* in Materie. 42 S. Diss. Gießen 1914.

S. Kinoshita and **H. Ikeuti,** The tracks of the α-particles in sensitive photographic films. Proc. Tok. Math.-Phys. Soc. **7**, 360—365, 1914.

A. Liebert, Über die Ionisierungsstromkurven der α-Strahlen. Züricher Vierteljahrsschr. **59**, 117—144, 1914.

H. G. J. Moseley and **H. Robinson,** The number of ions produced by the β and γ radiations from radium. Phil. Mag. **28**, 327—337, 1914.

G. Neumann, Die träge Masse schnell bewegter Elektronen. Ann. d. Phys. **45**, 529–579, 1914.

H. Rausch v. Traubenberg, Über den Durchgang von Kanalstrahlen durch Materie. Gött. Nachr. **1914**, 272–274.

H. Robinson and **W. F. Rawlinson,** The magnetic spectrum of the β-rays excited in metals by soft X-rays. Phil. Mag. **28**, 277–281, 1914.

E. Rutherford and **H. Robinson,** The mass and velocities of the α-particles from radioactive substances. Phil. Mag. **28**, 552–572, 1914.

E. Rutherford, H. Robinson and **W. F. Rawlinson,** Spectrum of the β-rays excited by γ-rays. Phil. Mag. **28**, 281–286, 1914.

E. Rutherford, The connexion between the β- and γ-ray spectra. Phil. Mag. **28**, 305–319, 1914.

J. Silbermann, Über Kathodenstrahlenabsorption in Dämpfen. 28 S. Heidelberg 1912.

J. J. Thomson, The production of soft Röntgen radiation by the impact of positive and slow cathode rays. Phil. Mag. **28**, 620–625, 1914.

4. Die Ionen in Metallen.

E. Baerwind, Über die thermoelektrischen Eigenschaften des Siliziums. 44 S. Diss. Techn. Hochschule Berlin 1914.

K. Bornemann u. K. Wagenmann, Die elektrische Leitfähigkeit der Metallegierungen im flüssigen Zustand. Ferrum **11**, 276–282, 1914.

F. C. Brown and **L. P. Sieg,** The seat of light action in certain crystals of metallic selenium and some new properties in matter. Phil. Mag. **28**, 497–508, 1914.

G. K. Burgess and **J. N. Kellberg,** The electrical resistance and critical ranges of pure iron. Journ. Wash. Acad. **4**, 436–440, 1914.

W. W. Coblentz, Various modifications of thermopiles having a continous absorbing surface. Journ. Wash. Acad. **4**, 511–514, 1914.

E. O. Dieterich, The influence of annealing on the characteristics of light-sensitive selenium. Phys. Rev. **4**, 467–476, 1914.

G. E. Grantham, The time factor in selenium resistance. Phys. Rev. **4**, 259–266, 1914.

L. O. Grondahl, The thermoelectricity and magnetostriction of Heusler alloys. Phys. Rev. **4**, 325–330, 1914.

R. A. Heising, Magnetic resistance change of pure iron. Phys. Rev. **4**, 315–324, 1914.

W. Jaeger u. H. v. Steinwehr, Die Widerstandsänderung des Quecksilbers zwischen 0° und 100°. Ann. d. Phys. **45**, 1089–1108, 1914.

Ch. A. Kraus, The temperature coefficient of resistance of metals at constant volume and its bearing on the theory of metallic conduction. Phys. Rev. **4**, 159–162, 1914.

H. K. Onnes, The imitation of an Ampère molecular current or a permanent magnet by means of a supraconductor. (Cont.). Proc. Amsterdam **17**, 278–283, 1914.

H. K. Onnes, The resistance of mercury, tin, cadmium, constantin and manganin down to temperatures obtainable with liquid hydrogen and

with liquid helium at its boiling point. Proc. Amsterdam **17**, 508 bis 513, 1914.

H. K. Onnes, The persistence of currents without electromotive force in supraconducting circuits. Proc. Amsterdam **17**, 514—519, 1914.

H. K. Onnes and **K. Hof,** Hall-effect and the change of resistance in a magnetic field X. Measurements on cadmium, graphite, gold, silver, bismuth, lead, tin and nickel at hydrogen- and helium-temperatures. Proc. Amsterdam **17**, 520—527, 1914.

A. Riede, Experimentelle Untersuchungen über die galvanische Leitfähigkeit dünner Metallschichten. Ann. d. Phys. **45**, 881—912, 1914.

H. Schimank, Über das Verhalten des elektrischen Widerstandes von Metallen bei tiefen Temperaturen. Ann. d. Phys. **45**, 706—736, 1914.

K. Siebel, Das thermoelektrische Verhalten einiger Metalle und Legierungen beim Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand. Ann. d. Phys. **45**, 839—860, 1914.

W. F. G. Swann, The electrical resistance of thin metallic films and a theory of the mechanism of conduction in such films. Phil. Mag. **28**, 467—496, 1914.

5. Ionisation in Elektrolyten.

G. Dickhaus, Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit von Elektrolyten in wässeriger Lösung. 40 S. Bonn 1912.

H. Goldschmidt, Die Leitfähigkeit der Säuren in absolutem und wasserhaltigem Alkohol. (Nach Versuchen von J. Schjerve und M. E. Feigl.) Zeitschr. f. phys. Chem. **89**, 129—144, 1914.

G. v. Hevesy, Über die Größe und Beweglichkeit der Elektrizitätsträger in Flüssigkeiten. I. Die Beweglichkeit in Wasser. Jahrb. d. Rad. u. El. **11**, 419—436, 1914.

G. R. Mines, Über die Beziehung zwischen Ionenbeweglichkeit und Ionenvolumen. Kolloid-Zeitschr. **14**, 168—170, 1914.

N. Pezzini, Alcuni fenomeni di scarica concomitanti a fenomeni elettrolitici. Rend. di Napoli **20**, 92—98, 1914.

G. Poma, Neutralsalzwirkung und Zustand der Ionen in Lösung. (Zweite Mitteilung.) Zeitschr. f. phys. Chem. **88**, 671—685, 1914.

A. Quartaroli, Magnetische Suszeptibilität und elektrolytische Dissoziation. Gazz. chim. ital. **44**, 43—63, 1914.

A. Reychler, Über die Wanderungszahlen der Ionen und die Wanderung des Ammoniaks in ammoniakalischen Lösungen von Silbernitrat. Bull. soc. chim. Belg. **28**, 215—222, 1914.

A. Reychler, Über die Wanderungszahlen der Ionen und die Wanderung des Ammoniaks in ammoniakalischen Kupfersulfatlösungen. Bull. soc. chim. Belg. **28**, 227—229, 1914.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

G. Borelius, Die Oberflächenpotentiale von Lösungen in Kontakt mit Isolatoren. Ann. d. Phys. **45**, 929—940, 1914.

J. J. Crabtree, La nature de la surtension. Journ. chim. phys. **12**, 493—516, 1914.

Fr. Flade, Beiträge zur Kenntnis der Passivität. Dritte Mitteilung. Über die Wasserstoffhypothese. Zeitschr. f. phys. Chem. **88**, 569 bis 607, 1914.

H. Haga et **J. Boerema,** La force électromotrice de l'élément normal Weston. Arch. Néerl. **8**, 324—365, 1914.

A. E. Hennings, A study of contact potentials and photoelectric properties of metals in vacuo, and the mutual relation between these phenomena. Phys. Rev. **4**, 228—246, 1914.

A. E. Hennings, On the nature of the Volta effect: a rejoinder. Phys. Rev. **4**, 248—251, 1914.

A. Ll. Hughes, The contact difference of potential of distilled metalls. Phil. Mag. **28**, 337—347, 1914.

H. R. Kruyt, Current potentials of electrolyte solutions. Proc. Amsterdam **17**, 615—622, 1914.

H. R. Kruyt, Electric charge and limit value of colloids. Proc. Amsterdam 17, 623—629, 1914.

F. Powis, Der Einfluß von Elektrolyten auf die Potentialdifferenz an der Öl-Wassergrenzfläche einer Ölemulsion und an einer Glas-Wassergrenzfläche. Zeitschr. f. phys. Chem. **89**, 91—110, 1914.

F. Powis, Der Einfluß der Zeit auf die Potentialdifferenz an der Oberfläche von in wässerigen Lösungen suspendierten Ölteilchen. Zeitschr. f. phys. Chem. **89**, 179—185, 1914.

F. Powis, Die Beziehung zwischen der Beständigkeit einer Ölemulsion und der Potentialdifferenz an der Öl-Wassergrenzfläche und die Koagulation kolloidaler Suspensionen. Zeitschr. f. phys. Chem. **89**, 186—212, 1914.

A. Reychler, Über Konzentrationsketten, in deren Zusammensetzung ammoniakalische Silbersalze eintreten. Bull. soc. chim. Belg. **28**, 222 bis 227, 1914.

A. Schumrick, Über das elektromotorische Verhalten der Oxyde des Mangans. 33 S. Halle 1912.

A. Smits, Die Anwendung der Theorie der Allotropie auf die elektromotorischen Gleichgewichte und die Passivität der Metalle. I. Zeitschr. f. phys. Chem. **88**, 743—757, 1914.

A. Smits and **A. H. W. Aten,** The application of the theory of allotropy to electromotive equilibria. Proc. Amsterdam **17**, 680—694, 1914.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

M. Abraham, Neuere Gravitationstheorien. Jahrb. d. Rad. u. El. **11**, 470 bis 520, 1914.

A. Einstein, Bemerkungen zu P. Harzers Abhandlung „Über die Mitführung des Lichtes in Glas und die Aberration. Astron. Nachr. **199**, 7—10, 1914.

A. Einstein, Antwort auf eine Replik Paul Harzers. Astron. Nachr **199**, 47—48, 1914.

E. Gehrcke, Über ein Modell zur Erklärung der Lichtemission. IV. Phys. Zeitschr. **15**, 838—839, 1914.

P. Harzer, Über die Mitführung des Lichtes in Glas und die Aberration. Astron. Nachr. **198**, 377—392, 1914.

P. Harzer, Bemerkungen zu meinem Artikel in Nr. 4748 im Zusammenhang mit den vorstehenden Bemerkungen des Herrn Einstein. Astron. Nachr. **199**, 10—12, 1914.

D. Hilbert, Zur Begründung der elementaren Strahlungstheorie. (Dritte Mitteilung.) Phys. Zeitschr. **15**, 878—889, 1914.

J. Y. Lee, Determination of the value of „e" by Millikans method, using solid spheres. Phys. Rev. **4**, 420—434, 1914.

K. F. Lindmann, Über elektrische und optische Resonanz. Ann. d. Phys. **45**, 580—622, 1914.

G. H. Livens, On the statistical relations of radiant energy. Phil. Mag. **28**, 648—664, 1914.

G. Neumann, Die träge Masse schnell bewegter Elektronen. Ann. d. Phys. **45**, 529—579, 1914.

O. W. Richardson, The distribution of the molecules of a gas in a field of force with applications to the theory of electrons. Phil. Mag. **28**, 633—647, 1914.

A. Schidlof, La cinétique des réactions photochimiques et la loi du rayonnement. Arch. sc. phys. et nat. **38**, 97—112, 1914.

G. W. Stewart, The content and structure of the atom. Science **40**, 661 bis 663, 1914.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

A. Bernini, Sul magnetismo susseguente del ferro. Parte quarta. Nuovo contributo allo studio dell' andamento de magnetismo susseguente del ferro nella magnetizzazione. Cim. **7**, 379—389, 1914.

A. Bernini, Sul magnetismo susseguente del ferro. Parte quinta. Nuovo contributo allo studio dell' ammontare del magnetismo susseguente del ferro nella magnetizzazione. — Influence del campo. Cim. **8**, 37—51, 1914.

R. Gans, Der Paramagnetismus in seiner Abhängigkeit von der Temperatur und der Dichte. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 964—970, 1914.

M. B. Moir, Permanent magnetism of certain chrome and tungsten steels. Phil. Mag. **28**, 738—748, 1914.

H. K. Onnes, Appearance of beginning paramagnetic saturation. Proc. Amsterdam **17**, 283—286, 1914.

K. Overbeck, Über metamagnetische Legierungen. 28 S. Diss. Rostock 1914.

A. Quartaroli, Magnetische Suszeptibilität und elektrolytische Dissoziation. Gazz. chim. ital. **44**, 43—63, 1914.

H. Renker, Magnetische Untersuchungen der Legierungen der Eisengruppe oberhalb des Curie-Punktes. 104 S. Zürich 1913.

W. C. Röntgen, Pyro- und piezoelektrische Untersuchungen. Ann. d. Phys. **45**, 737—800, 1914.

C. M. Smith and **G. W. Sherman jr.,** A study of the magnetic qualities of stressed iron and steel. Phys. Rev. **4**, 267—273, 1914.

E. Take u. **A. Semm,** Magnetische Messungen an Heuslerschen Zinn-Manganbronzen. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 971—988, 1914.

K. W. Wagner, Dielektrische Eigenschaften von verschiedenen Isolierstoffen. Arch. f. Elektrot. **3**, 67—106, 1914.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

G. Bruhat, On the theories of the rotational optical activity. Phil. Mag. **28**, 302—304, 1914.

G. K. Burgess and **R. G. Waltenburg,** The emissivity of metals and oxides. II. Measurements with the micropyrometer. Journ. Wash. Acad. **4**, 566—567, 1914.

W. W. Coblentz, Measurements on standards of radiation in absolute value. Journ. Wash. Acad. **4**, 565—566, 1914.

A. Denizot, Über die Konstante des Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetzes. Wien. Ber. **123**, 925—929, 1914.

P. Fromann, Refraktometrische Messungen an einigen neueren aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Abkühlung. 33 S. Halle 1914.

J. Howitz, Über die Refraktionsäquivalente von Salzen im Wasser für Natriumlicht. 41 S. Diss. Rostock 1914.

G. Jaffé, Zur Theorie der Lichtabsorption in Metallen und Nichtleitern. Ann. d. Phys. **45**, 1219—1252, 1914.

H. C. Jones, Absorptionsspektra und die Solvattheorie der Lösungen. Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 552—554, 1914.

F. Kehrmann, J. Speitel u. **E. Grandmougin,** Über die Spektra der einfachsten Thiazin-Farbstoffe. Über Chinonimid-Farbstoffe. IV. Chem. Ber. **47**, 2976—2983, 1914.

J. Lifschitz, Die Änderungen der Lichtabsorption bei der Salzverbindung organischer Säuren. 116 S. Stuttgart 1914.

E. Linzinger, Über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen. 91 S. Basel 1913.

G. H. Livens, On the theories of rotational optical activity. Phil. Mag. **28**, 756—757, 1914.

F. Niemand, Über optisch-aktive Kobalt-Ammoniake. 70 S. Zürich 1913.

E. Perucca, Il potere rotatorio dei cristalli misti $Na\,ClO_3 - Ag\,ClO_3$. Atti di Torino **49**, 1127—1134, 1914.

H. Rupe u. **W. Tomi,** Über höhere molekulare optisch-aktive Kohlenwasserstoffe und Ketone aus Carvon. Chem. Ber. **47**, 3064—3083, 1914.

L. Tschugaeff u. **A. Glebko,** Über die Absorptionsspektra der Dioximine. I. Zeitschr. f. anorg. Chem. **89**, 241—256, 1914.

A. Werner, Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. XII. Über optische Aktivität bei kohlenstoffreien Verbindungen. Chem. Ber. **47**, 3087—3094, 1914.

F. Wolfsleben, Über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen. 79 S. Basel 1913.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

E. Haschek, Über Leuchterscheinungen des menschlichen Körpers. Wien. Ber. **123**, 523—532, 1914.

E. H. Kennard, Rate of decay of phosphorescence at low temperatures. Phys. Rev. **4**, 278—286, 1914.

W. Lenz, Die Fluoreszenz in der mikrochemischen Analyse. Zeitschr. f. anal. Chem. **54**, 27—42, 1915.

E. Rüchardt, Über den Wirkungsgrad bei der Phosphoreszenzerregung durch Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **45**, 1063—1088, 1914.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

R. Brunetti, Lo spettro della scarica oscillatoria in vari gas. Cim. **7**, 390 bis 410, 1914.

C. D. Child, The spectrum from mercury vapour in an electric field. Phys. Rev. **4**, 387—390, 1914.

W. E. Curtis, Wave-lengths of hydrogen lines and determination of the series constant.' Proc. Roy. Soc. **90**, 605—620, 1914.

J. M. Eder, Messungen im ultravioletten Funkenspektrum von Kupfer, Aluminium, Gold, Silber, Zink und Kohle bis λ 1850 nach dem internationalen System. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **14**, 137—147, 1914; Wien. Ber. **123**, 615—628, 1914.

E. Gehrcke, Über ein Modell zur Erklärung der Lichtemission. IV. Phys. Zeitschr. **15**, 838—839, 1914.

F. Goos, Wellenlängen aus dem Bogenspektrum des Eisens im internationalen System. I. Teil λ 3370—4233. Astron. Nachr. **199**, 33—34, 1914.

H. Hampe, Messungen im Bogen- und Funkenspektrum des Strontiums nach den internationalen Normalen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **13**, 348—368, 1914.

H. Kohn, Über das Wesen der Emission der in Flammen leuchtenden Metalldämpfe. 99 S. Diss. Breslau 1913.

J. Lang, Über veränderliche Linien im Bogenspektrum des Eisens. 44 S. Diss. Bonn 1914.

P. Lenard, Über Elektronen und Metallatome in Flammen, Bewegungsvorgänge, Lichtemission. Ber. Heidelb. Akad. **1914**, 17. Abh.

J. C. Mc Lennan, On the absorption spectrum of zinc vapour. Phil. Mag. **28**, 360—363, 1914.

E. P. Lewis, The effect of selfinduction on the nitrogen bands. Astrophys. Journ. **40**, 148—153, 1914.

E. P. Lewis, The ultraviolet band of ammonia. Astroph. Journ. **40**, 154 bis 155, 1914.

A. Occhialini, Indice di rifrazione e densità dei gas. Cim. **8**, 123—155, 1914.

F. Paschen, Absorption und Resonanz monochromatischer Strahlung. Ann. d. Phys. **45**, 625—656, 1914.

E. Paulson, Zur Kenntnis des roten Argonspektrums. Phys. Zeitschr. **15**, 831—833, 1914.

E. Paulson, Ein System von Wellenzahlen im Scandiumspektrum. Phys. Zeitschr. **15,** 892—894, 1914.
E. Paulson, Gesetzmäßigkeiten im Bau des Lanthanspektrums. Ann. d. Phys. **45,** 1203—1208, 1914.
V. F. Swann, On the pressureshift of the lines of the zinc spectrum at low pressures. Astrophys. Journ. **40,** 137—147, 1914.
T. Takamine u. K. Yamada, The red lithium line. Proc. Tok. Math.-Phys. Soc. **7,** 339—342, 1914.
H. Theissen, Über den kontinuierlichen Grund in den Bunsenflammenspektren der Alkalimetalle. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **14,** 125—136, 148—155, 1914.
D. L. Webster, The effect of pressure on the absorption of light by bromine and chlorine and its theoretical significance. Phys. Rev. **4,** 177 bis 194, 1914.
G. Wendt, Seriengesetze der Verbreiterung von Spektrallinien. Ann. d. Phys. **45,** 1257—1264, 1914.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

H. du Bois u. G. J. Elias, Zeemaneffekte benachbarter Spektrallinien. Ann. d. Phys. **45,** 1160—1164, 1914.
G. S. Fulcher, A suggestion in connection with the Stark-electric effect. Science **40,** 493—494, 1914.
A. Garbasso, Sopra il fenomeno di Stark-Lo Surdo. Cim. **7,** 338—343, 1914.
A. Garbasso, Ancora sul fenomeno di Stark-Lo Surdo. Cim. **7,** 354—356, 1914.
A. Lo Surdo, Sul fenomeno analogo a quello di Zeeman nel campo elettrico. Cim. **7,** 335—337, 1914.
A. Lo Surdo, Su l'analogo elettrico del fenomeno di Zeeman: effetto longitudinale. Cim. **7,** 344—346, 1914.
A. Lo Surdo, Su l'analogo elettrico del fenomeno di Zeeman: le varie righe della serie di Balmer presentano diverse forme di scomposizione. Cim. **7,** 347—348, 1914.
A. Lo Surdo, Osservazione diretta della scomposizione delle righe spettrali davanti al catodo in un tubo molto sottile. Cim. **7,** 349—350, 1914.
A. Lo Surdo, La scomposizione catodica della quarta righa della serie di Balmer e probabili regolarità. Cim. **7,** 357—360, 1914.
A. Lo Surdo, L'analogo elettrico del fenomeno di Zeeman e la costituzione dell' atomo. L'Elettrotechnica **1,** 624—634, 1914.
H. Lunelund, Intensitätsverhältnis lang- und kurzwelliger elektrischer Komponenten der Serienlinien des Wasserstoffs. Ann. d. Phys. **45,** 517—528, 1914.
N. Lyon, Über die Dispersion der elektrischen Doppelbrechung. 44 S. Freiburg 1914.
L. Puccianti, La decomposizione della righa rossa dell' idrogeno nel primo strato catodico. Cim. **7,** 351—353, 1914.

L. Pacciantl, Confronto tra la scomposizione catodica della prima e della seconda righa della serie di Balmer. Cim. **7**, 361—364, 1914.

A. Sommerfeld, Zur Voigtschen Theorie des Zeeman-Effektes. Gött. Nachr. **1914**, 207—229.

J. Stark u. **G. Wendt,** Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. II. Längseffekt. Gött. Nachr. **1914**, 63—70.

W. Voigt, Theoretische Beobachtungen zu den neuen Beobachtungen des Herrn J. Stark. Gött. Nachr. **1914**, 71—84.

W. Voigt u. **P. Scherrer,** Über einen von den Herren Zeeman und Winawer beschriebenen merkwürdigen magneto-optischen Absorptions-Effekt. Phys. Zeitschr. **15**, 865—868, 1914.

G. Wendt, Seriengesetze der Verbreiterung von Spektrallinien. Ann. d. Phys. **45**, 1257—1264, 1914.

H. Wilsar, Beobachtungen über die Abhängigkeit des Stark-Effektes von der Spannung, Feldrichtung und Wellenlänge. Gött. Nachr. **1914**, 85—94.

H. R. Woltjer, Magnetische Zerlegung der Spektrallinien und Temperatur. Phys. Zeitschr. **15**, 918—924, 1914.

18. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

W. H. Bragg u. **W. L. Bragg,** Die Reflexion von Röntgenstrahlen durch Kristalle. Zeitschr. f. anorgan. Chem. **90**, 169—181, 1914.

W. H. Bragg, Die Reflexion von Röntgenstrahlen durch Kristalle. Zeitschr. f. anorg. Chem. **90**, 182—184, 1914.

W. H. Bragg, Der Einfluß der Bestandteile des Kristalls auf die Form des Spektrums im Röntgenstrahlenspektrometer. Zeitschr. f. anorg. Chem. **90**, 235—245, 1914.

W. H. Bragg, Die an Kristallen von Schwefel und Quarz entstehenden Röntgenstrahlenspektra. Zeitschr. f. anorg. Chem. **90**, 270—276, 1914.

W. H. Bragg, Die Intensität der Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **90**, 277—296, 1914.

W. H. Bragg u. **W. L. Bragg,** Die Struktur des Diamanten. Zeitschr. f. anorg. Chem. **90**, 219—234, 1914.

W. H. Bragg and **S. E. Peirce,** The absorption coefficients of X-rays. Phil. Mag. **28**, 626—630, 1914.

W. L. Bragg, Die Beugung kurzer elektromagnetischer Wellen durch einen Kristall. Zeitschr. f. anorg. Chem. **90**, 153—168, 1914.

W. L. Bragg, Die Struktur einiger Kristalle, gedeutet nach ihrer Beugung von Röntgenstrahlen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **90**, 185—218, 1914.

W. L. Bragg, Die Analyse von Kristallen mit dem Röntgenstrahlenspektrometer. Zeitschr. f. anorg. Chem. **90**, 246—269, 1914.

A. van den Broek, Röntgenstrahlung und Ordnungszahlen. Phys. Zeitschr. **15**, 894—895, 1914.

A. van den Broek, Ordinals or atomic numbers? Phil. Mag. **28**, 630 bis 632, 1914.

L. G. Davey, The mean depth of formation of X-rays in a platinum target. Phys. Rev. **4**, 217—221, 1914.

W. P. Davey, The factors which determine the quantity of Röntgen radiation given off by an X-ray tube. Phys. Rev. **4**, 208—216, 1914.

D. C. H. Florance, Secondary γ-radiation. Phil. Mag. **28**, 363—367, 1914.

W. Hillers, Die Interferenzerscheinungen der Röntgenstrahlen; der bindende Beweis ihrer Wellennatur und zugleich ein Erfolg der Atomistik. Zeitschr. f. math. u. naturw. Unterr. **45**, 458—478, 1914.

E. Hupka, Die Interferenz der Röntgenstrahlen. 68 S. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn, 1914.

W. Kossel, Bemerkung zur Absorption homogener Röntgenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 898—909, 1914.

W. Kossel, Bemerkung zur Absorption homogener Röntgenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 953—963, 1914.

J. Laub, Bemerkung zu meiner Abhandlung: „Über die Zerlegung des Röntgenlichts an einem Bleirand". Phys. Zeitschr. **15**, 844, 1914.

U. Magini, Le basi scientifiche dei moderni apparecchi per radiografia instantanea. Cim. **8**, 203—212, 1912.

H. G. J. Moseley and **H. Robinson,** The number of ions produced by the β- and γ-radiation from radium. Phil. Mag. **28**, 327—337, 1914.

F. W. Rawlinson, A note on the X-ray spectrum of nickel. Phil. Mag. **28**, 274—277, 1914.

H. Robinson and **W. F. Rawlinson,** The magnetic spectrum of the β-rays excited in metals by soft X-rays. Phil. Mag. **28**, 277—281, 1914.

E. Rutherford, The connexion between the β- and γ-ray spectra. Phil. Meg. **28**, 305—319, 1914.

E. Rutherford, H. Robinson and **W. F. Rawlinson,** Spectrum of the β-rays excited by γ-rays. Phil. Mag. **28**, 281—286, 1914.

E. Rutherford and **E. N. da C. Andrade,** The spectrum of the penetrating γ-rays from radium B and radium C. Phil. Mag. **28**, 263—273, 1914.

F. Stöber, Über die Radiographie der Kristalle. Bull. soc. min. **37**, 76 bis 97, 1914.

W. W. Strong, X-ray diffraction patterns. Science **40**, 709—710, 1914.

J. Szmidt, On the distribution of energy in the different types of γ-rays emitted from certain radioactive substances. Phil. Mag. **28**, 527—539, 1914.

J. J. Thomson, The production of soft Röntgen radiation by the impact of positive and slow cathode rays. Phil. Mag. 28, 620—625, 1914.

B. Winawer, Versuche mit sehr harten X-Strahlen. Vorbemerkung von Friedrich Dessauer. Absorption der sehr harten X-Strahlen. Phys. Zeitschr. 15, 942—946, 1914.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

G. Le Bas, The theory of molecular volumes. Part IV. Completed ring systems and the volume anomaly. Phil. Mag. 28, 439—466, 1914.

G. Le Bas, A reply to a criticism of the unit-stere theory. Phil. Mag. 28, 607—608, 1914.

W. Biltz, Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. VIII. Über die Temperaturabhängigkeit der Valenzzahl. II. Zeitschr. f. anorg. Chem. **89**, 141—163, 1914.

A. van den Broek, Röntgenstrahlung und Ordnungszahlen. Phys. Zeitschr. **15**, 894—895, 1914.

A. van den Broek, Ordinals or atomic numbers? Phil. Mag. **28**, 630 bis 632, 1914.

K. Fajans, Zur Frage der isotopen Elemente. Phys. Zeitschr. **15**, 935 bis 940, 1914.

H. C. Jones, Absorptionsspektra und die Solvatheorie der Lösungen. Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 552—554, 1914.

W. P. Jorissen u. J. A. Vollgraff, Die Umwandlung der chemischen Elemente. I. Zeitschr. f. phys. Chem. **89**, 151—154, 1914.

P. Ludwik, Kohäsion und Atomvolumen. Zeitschr. f. phys. Chem. **88**, 632—637, 1914.

G. W. Stewart, The content and structure of the atom. Science **40**, 661 bis 663, 1914.

E. Vanstone, The unit-stere theory of molecular volume. A criticism. Phil. Mag. **28**, 600—606, 1914.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

E. Briner, Recherches sur le mécanisme de l'action chimique des décharges électriques. I. Considérations générales. Journ. chim. phys. **12**, 526 bis 533, 1914.

E. Briner et J. Kahn, Recherches sur le mécanisme de l'action chimique de décharges électriques. II. Formation de l'ammoniac. Journ. chim. phys. **12**, 534—563, 1914.

R. C. Gowdy. On the absorption of hydrogen by sodium-potassium electrodes. Phys. Rev. **4**, 401—408, 1914.

A. Kailan, Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. Wien. Ber. **123**, 583—611, 1914.

T. M. Lowry, An oxidizable variety of nitrogen. Phil. Mag. **28**, 412—416, 1914.

St. Meyer u. K. Przibram, Über die Verfärbung von Salzen durch Becquerelstrahlungen und verwandte Erscheinungen. Wien. Ber. **123**, 653 bis 663, 1914.

R. Wegscheider, Über den Verlauf der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen in Gegenwart von Ozon. II. Wien. Anz. **1914**, 387—388.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

G. R. Mines, Die Bedeutung des Ionenvolumens für die Wirkung von Elektrolyten auf kolloidale Systeme. Kolloid-Zeitschr. **14**, 167—168, 1914.

G. Schulze, Elektrolytische Vorteile. Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 592 bis 596, 1914.

A. Zschille-Hartmann, Über die Elektrolyse geschmolzener Borate. 61 S. München 1913.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

J. Bekk, Über das photographische Verhalten des stickstoffwasserstoffsauren Silbers. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **14**, 105—125, 1914.

M. Le Blanc u. K. Andrich, Photobromierung des Toluols. Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 543—547, 1914.

J. M. Eder, Über die Lichtempfindlichkeit reiner Quecksilberverbindungen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **14**, 172—176, 1914; Wien. Ber. **123**, 435 bis 440, 1940.

H. Nordenson, Über die Bedeutung des Lichtes für die Bildung und Stabilität kolloidaler Lösungen. 164 S. Upsala 1914.

A. Schidlof, La cinétique des réactions photochimiques et la loi du rayonnement. Arch. sc. phys. et nat. **38**, 97—112, 1914.

H. Stobbe u. A. Lippold, Zur Photochemie des Phenylacetaldehyds; Bildung des Triphenylparaldehyds und anderer Polymerer. Journ. f. prakt. Chem. **90**, 277—296, 1914.

H. Stobbe u. A. Lippold, Einfluß des Lichtes auf die Polymerisation des Itocconsäureäthylesters. Journ. f. prakt. Chem. **90**, 336—344, 1914.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

K. Fajans, Zur Frage der isotopen Elemente. Phys. Zeitschr. **15**, 935 bis 940, 1914.

A. Imhof, Merkwürdiger Einfluß von Rändern an Metallblättern auf die Durchlässigkeit von radioaktiven Strahlen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **14**, 171—172, 1914.

W. P. Jorissen u. J. A. Vollgraff, Die Umwandlung der chemischen Elemente. I. Zeitschr. f. phys. Chem. **89**, 151—154, 1914.

St. Meyer, Über die Maßeinheiten bei Gehaltsbestimmungen radioaktiver Substanzen. Jahrb. d. Rad. u. El. **11**, 436—450, 1914.

E. Rutherford, Radium constants on the international standard. Phil. Mag. **28**, 320—327, 1914.

19. Strahlung aktiver Stoffe.

J. Gedult von Jungenfeld, Die Streuung der Beta-Strahlen des Uran-X in Materie. 42 S. Diss. Gießen 1914.

W. P. Jorissen u. J. A. Vollgraff, Die Unveränderlichkeit der Uranstrahlung. Chem. Weekblad **11**, 832—837, 1914.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

H. Beer, Ein Beitrag zur Chemie der Radioelemente. Le Rad. **11**, 123 bis 126, 1914.

P. Beer, Beiträge zur Chemie der Radioelemente. 53 S. Diss. Karlsruhe 1914.

H. N. Mc Coy and E. D. Leman, The relation between alpha-ray activities and ranges in the actinium series, with notes on the period and range of radioactinium. Phys. Rev. **4**, 409—419, 1914.

G. v. Hevesy u. **F. Paneth,** Über die Darstellung von Radium *D* in sichtbaren Mengen und seine chemische Identität mit Blei. Chem. Ber. **47,** 2784—2786, 1914.

F. Paneth, Über Adsorbierung und Fällung der Radioelemente. Phys. Zeitschr. **15,** 924—929, 1914.

F. Paneth, Über die chemischen Reaktionen der Radioelemente. Jahrb. d. Rad. u. El. **11,** 451—470, 1914.

H. P. Walmsley, The distribution of the active deposit of radium in electric fields. Phil. Mag. **28,** 539—552, 1914.

E. M. Wellisch, Experiments on the active deposit of radium. Phil. Mag. **28,** 417—439, 1914; Sill. Journ. **38,** 283—304, 1914.

J. S. Wojtaszewski, Über das Ausfällen einiger radioaktiver Stoffe aus wässerigen Lösungen. 67 S. Freiburg (Schweiz), 1913.

21. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

12. Band. Jahr 1915. Heft 2.

Originalabhandlungen.

Eine Methode zur Ermittlung der geometrischen Dissymmetrie der Moleküle.

Von **The Svedberg.**

Mit 4 Figuren.

Die Existenz der Moleküle kann nunmehr, dank der erfolgreichen Forschung der letzten Jahre, als experimentell völlig sichergestellt angesehen werden. Wir wissen — mit einer Genauigkeit von ein bis zwei Einheiten auf Hundert — wieviel Moleküle in einem Mol enthalten sind. Die absolute Masse der verschiedenen Moleküle ist folglich bekannt. Eine der nächsten großen Aufgaben der Molekularforschung besteht darin, auf experimentellem Wege die Symmetrieeigenschaften, die Form und schließlich die Konstitution der verschiedenen Moleküle klarzulegen.

Die Ermittlung der Konstitution der Moleküle bildet ja seit langem eine der Hauptaufgaben der Chemie, und die Mühe und Arbeit, welche man geopfert hat, um durch rein chemische Mittel dieses Problem zu lösen, ist zum Teil mit schönstem Erfolg gekrönt worden. Eine Frage von so großer Bedeutung wie diese, sollte jedoch von verschiedenen Seiten unter Verwendung von möglichst verschiedenartigen Methoden angegriffen werden. Erst durch den Vergleich der so gewonnenen Resultate ist eine sichere Erkenntnis zu erhalten. Dazu kommt noch, daß den rein chemischen Methoden eben infolge der durch sie erzwungenen indirekten Problemstellung das Bedürfnis anhaftet mit Hilfe anderer auf mehr direktem Wege gewonnenen Resultate zur geometrischen Wirklichkeit in unmittelbare Beziehung gebracht zu werden.

Eine derartige Verknüpfung von außerordentlicher Bedeutung kam durch die van't Hoffsche Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom und die durch diese Theorie veranlaßten Experimentaluntersuchungen

zustande. Dank dieser Arbeiten wissen wir, daß viele Moleküle in optischer Hinsicht dissymmetrisch sind.

Wichtige Aufschlüsse über die Symmetrieeigenschaften der Moleküle sind ferner durch Untersuchung der Doppelbrechung, welche die meisten Flüssigkeiten in elektrischen oder magnetischen Feldern aufweisen — die Kerr- und Cotton-Effekte — gewonnen worden. Alles was bisher von diesen Erscheinungen bekannt geworden ist, deutet darauf hin, daß dieselben dadurch zustande kommen, daß die Moleküle der Flüssigkeiten eine teilweise Orientierung in Richtung der elektrischen bzw. magnetischen Kraftlinien erfahren, was die Annahme einer elektrischen bzw. magnetischen bevorzugten Richtung im Molekül erzwingt.

Keine dieser Methoden zur Erforschung der Symmetrieeigenschaften der Moleküle sagt etwas Bestimmtes über die geometrischen Eigenschaften aus. Für die Ermittlung derselben würde besonders die Untersuchung solcher Eigenschaften wertvoll sein, auf denen ein gegen die Bewegung der Moleküle ausgeübter Reibungswiderstand von Einfluß ist, denn ein solcher ist ja von der geometrischen Form in hohem Maße abhängig. Vor einigen Jahren habe ich durch Ausführung von Diffusionsbestimmungen einige Auskünfte über die Realität der den Strukturformeln zugrunde liegenden Gedanken zu gewinnen versucht[1]). Da die Diffusion in Flüssigkeiten normalerweise keine Dissymmetrie aufweist, so können jedoch aus diesen Bestimmungen nur indirekte Schlüsse auf die Form der Moleküle gezogen werden. Wenn es tunlich wäre, die in einer Flüssigkeit oder einem Gase gelösten Moleküle zu orientieren, so würde in vielen Fällen eine direkte Ermittlung des elektrischen Dissymmetriegrades der Moleküle ausführbar sein, und zwar durch Bestimmung des Diffusionskoeffizienten oder des elektrischen Leitvermögens und der Überführungszahl der gelösten Substanz in zwei gegeneinander senkrechten Richtungen.

Durch Verwendung von flüssigen Kristallen als Lösungsmittel ist es mir gelungen diesen Gedanken zu verwirklichen[2]).

Die Untersuchung ist bisher nur in bezug auf die elektrische Leitfähigkeit durchgeführt worden.

---

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 76, 145, 1911.

2) Die Orientierung bei dem Kerr- und Cotton-Effekt ist für diese Zwecke allzu klein.

Allgemeines über die Elektrizitätsleitung in flüssigen Kristallen[1].

Die Arbeiten von Bose[2], Mauguin[3] und v. Wartenberg[4] haben dargetan, daß aus gewissen trüben Flüssigkeiten, die fähig sind, spontan mikroskopische flüssige Kristalle zu bilden, mit Hilfe eines Magnetfeldes einachsig-anisotrope flüssige Medien von beliebiger Ausdehnung hergestellt werden können. Solche große flüssige Kristalle lassen sich auch, wie ich gefunden habe, durch Einwirkung eines elektrischen Feldes erzeugen.

Das Gebiet, innerhalb dessen eine derartige Orientierung der Flüssigkeit durchführbar ist, wird nach oben durch einen scharf definierten Temperaturpunkt, den Klärpunkt, begrenzt. Die theoretische untere Temperaturgrenze ist der absolute Nullpunkt. In der Praxis gelingt es aber nur selten die Unterkühlung weiter als 20 bis 30 Grad unter den Schmelzpunkt zu treiben.

Die Eigenleitfähigkeit der anisotropen Flüssigkeit ist klein und auch die mit solchen als Lösungsmittel hergestellten Lösungen erreichen nur in günstigen Fällen Werte von der Größenordnung $5 \cdot 10^{-7}$.

In nachstehender Tabelle sind die Schmelzpunkte, Klärpunkte und spez. Leitvermögen der von mir verwendeten reinen Substanzen verzeichnet.

Substanz	Schmelzpunkt	Klärpunkt	Spez. Leitvermögen 10° unterhalb des Klärpunktes
Paraazoxyanisol . . .	118,5°	135,6°	$5{,}2 \cdot 10^{-8}$
Paraazoxyphenetol . .	137°	167,5°	$6{,}2 \cdot 10^{-9}$
Paraazoxyphenetol besonders rein	137°	167,5°	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$
Anisaldazin	170°	183,5°	$1{,}0 \cdot 10^{-8}$

Die hohen Schmelzpunkte und niedrigen Leitfähigkeiten dieser Lösungen sowie der Umstand, daß die Spannung des Meßstromes oberhalb einer gewissen Grenze auf die Eigenschaften des Lösungsmittels

1) Dieser Abteilung liegen folgende Aufsätze des Verfassers zugrunde: Arkiv f. Kemi etc. utg. af. K. Svenska Vetensk.-Akad. Stockholm, B. **4**, Nr. 39, 1913; B. **5**, Nr. 11, 1914; Arkiv f. Matematik etc. utg. af K. Svenska Vetensk.-Akad., Stockholm, B. **9**, Nr. 9, 1913; B. **9**, Nr. 21, 1913; Ann. d. Phys. (4) **44**, 1121, 1914.

2) E. Bose, Physik. Ztschr. **10**, 230, 1909; **12**, 60, 1911.

3) Ch. Mauguin, Compt. rend. **152**, 1680, 1911.

4) H. v. Wartenberg, Physik. Zeitschr. **12**, 837, 1911.

von Einfluß ist, haben die Ausarbeitung einer speziellen Versuchsmethodik nötig gemacht. Betreffs der diesbezüglichen Einzelheiten sei auf die zitierte Abhandlung in Ann. d. Phys. hingewiesen. Prinzipiell wird folgendermaßen gearbeitet. Die zu untersuchende Lösung wird vermittels eines Ölthermostaten auf der gewünschten konstanten Temperatur gehalten und kann gleichzeitig der Wirkung eines magnetischen Feldes ausgesetzt werden. Gemessen wird die Leitfähigkeit zwischen zwei parallelen, blanken Platinplatten, deren Abstand mikrometrisch reguliert und die in verschiedener Neigung zu den magnetischen Kraftlinien eingestellt werden können. Der Widerstand der Zelle wird durch Strommessung unter Verwendung eines rotierenden Kommutators bestimmt. Die Meßmethode läßt eine Genauigkeit von etwa $^1/_2$ Proz. zu.

Wenn das bei den Widerstandsmessungen verwendete elektrische Feld hinreichend klein gewählt wird $\left(< 90 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}\right)$, so übt dasselbe keinen Einfluß auf den Anisotropiegrad des Mediums aus. Für den im vorliegenden Aufsatz verfolgten Zweck ist es hinreichend, die bei Innehaltung dieser Bedingung auftretenden Erscheinungen zu betrachten. Der Elektrodenabstand ist bei den unten mitgeteilten Messungen stets so groß gewählt worden, daß die Einwirkung der Kapillarkräfte auf die Anisotropie der Flüssigkeitsschicht zwischen den Elektroden vernachlässigt werden kann.

Abkürzungen:

H = Magnetische Feldstärke in der Zelle in Gauß.

F = Elektrische Feldstärke in der Zelle in Volt/cm.

α = Winkel zwischen der Richtung des elektrischen Stromes und des magnetischen Feldes in der Zelle in Graden.

$\varkappa$ = Elektrische Leitfähigkeit der untersuchten Lösung in natürlichem Zustande, in reziprokem Ohm cm.

$\varkappa_\alpha$ = dieselbe Konstante in einem Magnetfelde, dessen Kraftlinien mit der Stromrichtung in der Zelle den Winkel α bilden.

$\varkappa_0$ = dieselbe Konstante in longitudinalem Magnetfelde.

$\varkappa_{90}$ = dieselbe Konstante in transversalem Magnetfelde.

c = Konzentration der Lösung.

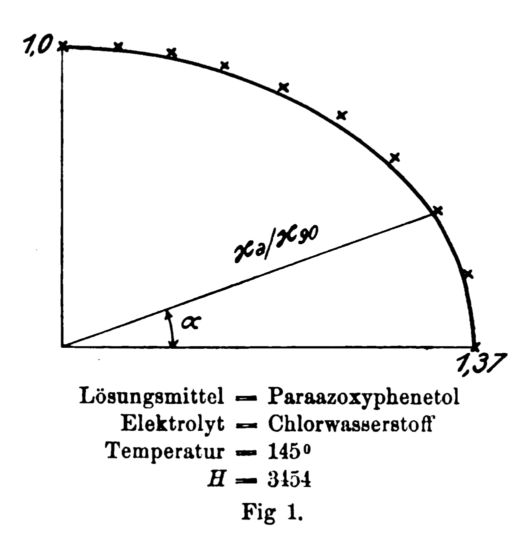
$\varDelta t$ = Klärpunktsdepression.

Einfluß der Richtung, Stärke und Dauer des magnetischen Feldes.

Die Leitfähigkeit in einer Richtung, welche mit den magnetischen Kraftlinien den Winkel α bildet, wird annähernd durch die Formel

$$\frac{\varkappa_\alpha}{\varkappa_{90}} = \frac{\varkappa_0}{\varkappa_{90}} \sqrt{\frac{1}{1 + \left[\left(\frac{\varkappa_0}{\varkappa_{90}}\right)^2 - 1\right] \sin^2\alpha}}$$

dargestellt, d. h. die **Leitfähigkeitsanisotropie kann**, wie es das Diagramm, Fig. 1, demonstriert, **durch ein gestrecktes Rotationsellipsoid, deren große Achse mit den magnetischen Kraftlinien zusammenfällt, wiedergegeben werden.**



Lösungsmittel = Paraazoxyphenetol
Elektrolyt = Chlorwasserstoff
Temperatur = 145°
H = 3454

Fig 1.

Mit steigender magnetischer Feldstärke nehmen die $\varkappa_0/\varkappa_{90}$-Werte zunächst langsam, dann rasch, dann wieder langsam zu, um schließlich fast konstant zu werden (Fig. 2).

Aus dem Diagramm ist zu ersehen, daß die Kurven einander

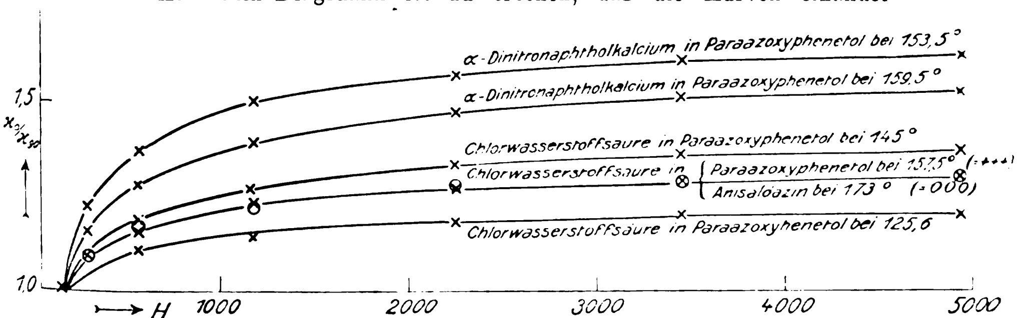


Fig. 2.

analog verlaufen, ja es ist höchst wahrscheinlich, daß dieselben eine Schar bilden, denn die Kurven, welche sich auf Chlorwasserstoff in Paraazoxyphenetol bei 157,5⁰ und in Anisaldazin bei 173⁰ beziehen, fallen während ihres ganzen Verlaufs zusammen. Wenn diese Vermutung richtig ist, so wird also jede $H, x_0/x_{90}$-Kurve durch die Gleichung:

$$\varphi(H, \varkappa_0/\varkappa_{90}, u, A, B, C \ldots) = 0$$

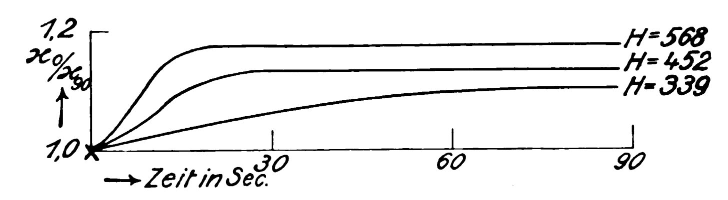
dargestellt, wo A, B, C.... Konstanten sind, die von der Natur des Lösungsmittels und des Elektrolyts, sowie von der Temperatur unabhängig sind; u ist ein Parameter, dessen Wert von diesen Variablen abhängt. Innerhalb des Gebiets der höheren magnetischen Feldstärken gilt, wie es die nachstehende Tabelle zeigt, für zwei beliebige Kurven 1 und 2 annähernd die Beziehung

$$\frac{(\varkappa_0/\varkappa_{90})_1}{(\varkappa_0/\varkappa_{90})_2} = \text{const.}$$

$\varkappa_0/\varkappa_{90}$ in bezug auf $\varkappa_0/x_{90}$ für α-Dinitronaphtolkalzium in Paraazoxyphenetol bei 153,5⁰ als Einheit

H	α-Dinitronaphtolkalzium in Paraazoxyphenetol bei 159,5⁰	HCl in Paraazoxyphenetol bei 145⁰	HCl in Paraazoxyphenetol bei 157,5⁰	HCl in Anisaldazin bei 173⁰	HCl in Paraazoxyanisol bei 125,6⁰
1180	0,93	0,85	0,82	0,81	0,76
2254	0,93	0,85	0,81	0,82	0,75
3454	0,94	0,85	0,80	0,80	0,75
4942	0,94	0,85	0,80	0,80	0,74

Es ist nicht ohne Interesse zu bemerken, daß die $H, \varkappa_0/\varkappa_{90}$-Kurven den Magnetisierungskurven (H, I-Kurven) für die ferromagnetischen Körper sehr ähnlich sind.



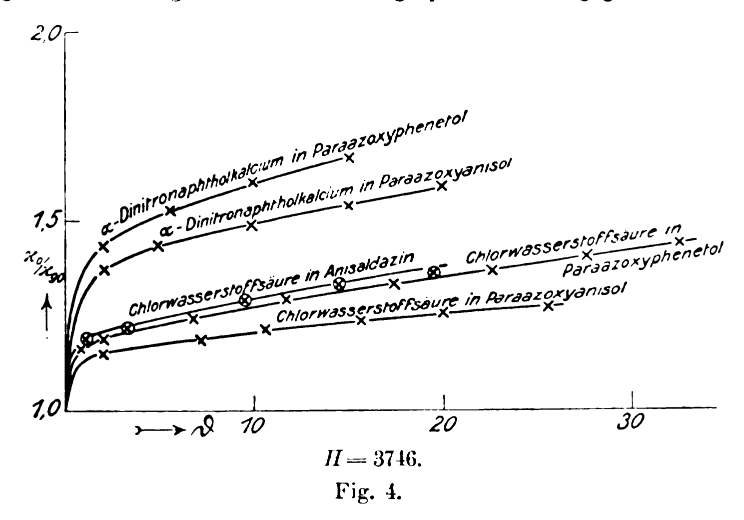
Lösungsmittel = Paraazoxyphenetol
Elektrolyt = Chlorwasserstoff
Temperatur = 145⁰

Fig. 3.

Beim Anlegen eines schwachen Magnetfeldes verstreicht eine merkliche Zeit, bis die Leitfähigkeitsänderung einen konstanten Wert erreicht hat. Dabei steigt dieselbe zuerst langsam, dann rasch, dann wieder langsam und nähert sich asymptotisch einem konstanten Grenzwert (Fig 3).

Einfluß der Temperatur.

Wie schon aus den oben mitgeteilten Bestimmungen hervorgeht, sind die $\varkappa_0/\varkappa_{90}$-Werte von der Temperatur abhängig. Um diese Abhängigkeit näher kennen zu lernen, wurde eine Reihe von Messungen angestellt. In Fig. 4 sind dieselben graphisch wiedergegeben.



$H = 3746.$

Fig. 4.

Als gemeinsamer Nullpunkt aller Kurven ist der Klärpunkt gewählt; die Temperatur ist von diesem Punkte abwärts positiv gerechnet ($=\vartheta$). Auch diese Kurven bilden wahrscheinlich eine Schar, d. h. sie können durch die Gleichung

$$\varphi(\vartheta, \varkappa_0/\varkappa_{90}, u, A, B, C \ldots) = 0$$

wiedergegeben werden, wo A, B, $C\ldots$ Konstanten sind, die von der Natur der Substanz und des Elektrolyts unabhängig sind; u ist der Parameter.

Ferner ist zu bemerken, daß für je zwei beliebige Kurven 1 und 2 während des ganzen Verlaufs mit Ausnahme in unmittelbarer Nähe des Klärpunktes die Beziehung

$$\frac{(\varkappa_0/\varkappa_{90})_1}{(\varkappa_0/\varkappa_{90})_2} = \text{const.}$$

gilt, wie es die nachstehende Tabelle zeigt.

ϑ	$\varkappa_0/\varkappa_{90}$ in bezug auf $\varkappa_0/\varkappa_{90}$ für α-Dinitronaphtolkalzium in Paraazoxyphenetol als Einheit			
	α-Dinitronaphtolkalzium in Paraazoxyanisol	*HCl* in Anisaldazin	*HCl* in Paraazoxyphenetol	*HCl* in Paraazoxyanisol
5	0,96	0,83	0,81	0,79
10	0,94	0,81	0,80	0,76
15	0,95	0,83	0,81	0,76

Daraus ergibt sich, daß das Verhältnis zwischen den $\varkappa_0/\varkappa_{90}$-Werten für zwei verschiedene Elektrolyte in einem beliebigen Lösungsmittel unabhängig von der Temperatur ist. Vergleichen wir ferner die Verhältnisse zwischen den $\varkappa_0/\varkappa_{90}$-Werten zweier Elektrolyte in zwei verschiedenen Lösungsmitteln, Paraazoxyanisol und Paraazoxyphenetol, so ergibt sich, wie die folgende Tabelle zeigt, das sehr bemerkenswerte Resultat, daß diese Verhältnisse von der Natur des Lösungsmittels unabhängig sind. Wenn wir z. B. die bei hinreichend hohen magnetischen Feldstärken erhaltenen $\varkappa_0/\varkappa_{90}$-Werte eines Elektrolyts auf *HCl* beziehen, so ist also die so definierte Zahl unabhängig, sowohl von der Temperatur und der magnetischen Feldstärke als von der Natur des Lösungsmittels, d. h. sie stellt eine für den in Frage stehenden Elektrolyten charakteristische Naturkonstante dar.

ϑ	$\varkappa_{90}/\varkappa_0$ für α-Dinitronaphtolkalzium in bezug auf $\varkappa_{90}/\varkappa_0$ für *HCl*	
	mit Paraazoxyanisol als Lösungsmittel	mit Paraazoxyphenetol als Lösungsmittel
5	0,82	0,81
10	0,81	0,80
15	0,80	0,81
	Mittel 0,810	Mittel 0,807

Bilden wir das Verhältnis zwischen den $\varkappa_0/\varkappa_{90}$-Werten eines Elektrolyts in zwei Lösungsmittel, so ist diese Zahl unabhängig von der Natur des Elektrolyts und stellt somit eine für das in Frage stehende Paar von Lösungsmitteln charakteristische Konstante dar.

ϑ	$\varkappa_0/\varkappa_{90}$ mit Paraazoxyanisol in bezug auf $\varkappa_0/\varkappa_{90}$ mit Paraazoxyphenetol als Lösungsmittel	
	für HCl	für α-Dinitronaphtolkalzium
5	0,98	0,96
10	0,95	0,94
15	0,94	0,95
	Mittel 0,957	Mittel 0,950

Leitfähigkeitsanisotropie und molekulare Dissymmetrie.
Allgemeines.

Die elektrolytische Leitfähigkeit ist von zwei Faktoren abhängig: von dem Dissoziationsgrad des Elektrolyts und von dem gegen die Wanderung der Ionen von seiten des Lösungsmittels und der benachbarten Ionen oder undissoziierten Moleküle ausgeübten Reibungswiderstand. Da es sehr unwahrscheinlich ist, daß der Dissoziationsgrad in verschiedenen Richtungen verschieden sei, und da die oben studierten Lösungen stark verdünnt sind, so können die gefundenen Werte der Leitfähigkeitsanisotropie als Maß des gegen die Bewegung der Ionen von seiten des Lösungsmittels ausgeübten Reibungswiderstandes angesehen werden, d. h. die studierte Anisotropie ist eine innere Reibungsanisotropie. Wie es die oben mitgeteilten Gesetzmäßigkeiten lehren, können die bei hoher magnetischer Feldstärke gemessenen $\varkappa_0/\varkappa_{90}$-Werte als das Produkt zweier Faktoren aufgefaßt werden, von denen der eine nur von der Natur des Lösungsmittels, der andere nur von der Natur des Elektrolyts abhängig ist. Daraus folgt wieder, daß dissymmetrische Ionen innerhalb eines flüssigen Kristalls sich in orientiertem Zustande bewegen. Gesetzt, daß dies nicht der Fall sei, daß die als dreiachsige Ellipsoide gedachten Ionen vielmehr ebenso oft mit ihrer a- als mit ihrer b- bzw. c-Achse der Stromrichtung parallel seien, so erhält man unter Berücksichtigung des oben Dargelegten für den Reibungswiderstand in Richtung der magnetischen Kraftlinien bzw. senkrecht dazu:

$$f_0 = \eta_a \varphi_a + \frac{\eta_a \varphi_b + \eta_b \varphi_c}{2}$$

$$f_{90} = \frac{\eta_b \varphi_b + \eta_b \varphi_c}{2} + \eta_b \varphi_a,$$

wo die η-Funktionen sich auf das Lösungsmittel, die φ-Funktionen auf den Elektrolyten beziehen, und also

$$\frac{f_0}{f_{90}} = \frac{\eta_a}{\eta_b}$$

in Widerspruch mit den experimentellen Ergebnissen.

Ist dagegen Orientierung vorhanden, so hat man

$$f_0 = \eta_a \varphi_a$$

$$f_{90} = \frac{\eta_b \varphi_b + \eta_b \varphi_c}{2} = \eta_b \frac{\varphi_b + \varphi_c}{2}$$

und

$$\frac{f_0}{f_{90}} = \frac{\eta_a}{\eta_b} \frac{\varphi_a}{\frac{\varphi_b + \varphi_c}{2}}$$

in Übereinstimmung mit der Wirklichkeit. Wenn das Reibungsverhältnis für einen Elektrolyt mit einatomigen Ionen wie HCl mit $\frac{\eta_a}{\eta_b}$ identifiziert wird, so repräsentiert der auf HCl als Einheit bezogene $\varkappa_0/\varkappa_{90}$-Wert eines Elektrolyts die geometrische Dissymmetrie seiner Ionen.

Dabei ist aber für den Fall, daß dieselben verschiedene Dissymmetrie besitzen, folgendes zu beachten. Der gegen die verschiedenen Ionen eines Elektrolyts ausgeübte Reibungswiderstand wird durch folgende Beziehung geregelt:

$$\frac{\varkappa_0}{\varkappa_{90}} = \frac{\frac{1}{A_0} + \frac{1}{K_0}}{\frac{1}{A_{90}} + \frac{1}{K_{90}}}$$

und also

$$\frac{A_{90}}{A_0} = \frac{\varkappa_0}{\varkappa_{90}} + \left(\frac{\varkappa_0}{\varkappa_{90}} - \frac{K_{90}}{K_0}\right) \frac{A_{90}}{K_{90}}$$

oder

$$\frac{A_0}{A_{90}} = \frac{\varkappa_{90}}{\varkappa_0} + \left(\frac{\varkappa_{90}}{\varkappa_0} - \frac{K_0}{K_{90}}\right) \frac{A_0}{K_0},$$

wo

A_0	den	gegen	die	Bewegung	des	Anions	in	longitudinalem	Magnetfelde
K_0	„	„	„	„	„	Kations	„	„	„
A_{90}	„	„	„	„	„	Anions	„	transversalem	„
K_{90}	„	„	„	„	„	Kations	„	„	„

ausgeübten Reibungswiderstand bedeuten. Für die Berechnung des Reibungsverhältnisses für das Anion ist also außer $\varkappa_0/\varkappa_{90}$ und K_{90}/K_0

auch die Kenntnis von A_{90}/K_{90} oder A_0/K_0 erforderlich. Diese letzteren Verhältnise können nur durch Messung der Überführungszahl bestimmt werden, was aber unter den hier gegebenen Versuchsbedingungen mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist.

Experimentelles[1]).

Vor Ausführung der Messungen, welche zur genauen Bestimmung der Dissymmetriezahlen verschiedener Elektrolyte dienen sollten, wurden einige Verbesserungen in der Versuchsanordnung angebracht: der früher verwendete Thermostat wurde gegen einen größeren und zugleich empfindlicheren ausgetauscht, und das Glasgefäß der Meßzelle wurde vergrößert. Statt wie früher die Bestimmungen mit je etwa 0,36 g Lösung auszuführen, wurden jetzt etwa 2,2 g benutzt.

Es wurde immer mit Paraazoxyphenetol als Lösungsmittel und $H = 2260$ Gauß gearbeitet. Der Abstand zwischen den Elektroden betrug 1 mm, die Geschwindigkeit des Kommutators 225 Touren pro Minute.

Anorganische Elektrolyte.

Folgende anorganischen Elektrolyte sind untersucht worden.

Säuren: HCl, HBr, HJ, HCN, HNO_3, HBO_3, HPO_3, H_2SO_4.

Basen: KOH, $LiOH$.

Salze: die Chloride von: Cs, Na, UO_2.
die Bromide von: Ag, Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cs, $Cu^{\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Rb, Sr, Zn.
die Jodide von: Ag, Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cs, $Cu^{\cdot}$, K, Li, Mg, Na, Ni, Pb, Rb, Sn, Sr, Tl, Zn.
die Zyanide von: K.
die Rhodanide von: K.
die Nitrate von: Ca, UO_2.
die Nitrite von: K.

Unter allen diesen konnten genaue Werte nur für HCl, HBr, HJ, HNO_3 erhalten werden, und zwar aus folgendem Grunde. HCN, HBO_3, HPO_3, KOH, $LiOH$, $CsCl$, $NaCl$, KCN, $HSCN$, $Ca(NO_3)_2$, KNO_2, die Bromide von Ag, Ba, Ca, Cd, Cs, K, Mg, Mn, Na, Rb, Sr und die Jodide von Ag, Cs, K, Pb, Rb, Tl geben mit Paraazoxyphenetol in Berührung gebracht Lösungen von ungenügender Leitfähigkeit. H_2SO_4

1) Das unten angeführte Versuchsmaterial ist vorher nicht publiziert worden.

zersetzt das Lösungsmittel, UO_2Cl_2 und UO_2NO_3 geben mit Paraazoxyphenetol HCl bzw. HNO_3 und die übrigen Bromide und Jodide HBr bzw. HJ.

HCl.

C unbekannt; $\Delta t = 0$; $F = 5$ bis 20; $\varkappa = 1 \cdot 10^{-7}$ bei $\vartheta = 10^0$.

ϑ	$\varkappa_0/\varkappa_{90}$
2,0	1,195
6,8	1,251
11,7	1,298
17,5	1,339
22,6	1,369
27,7	1,406
32,6	1,444

Aus diesen Bestimmungen findet man durch graphische Interpolation:

ϑ	$\varkappa_0/\varkappa_{90}$	ϑ	$\varkappa_0/\varkappa_{90}$	ϑ	$\varkappa_0/\varkappa_{90}$
2,0	1,195	15,0	1,324	28,0	1,407
3,0	1,209	16,0	1,331	29,0	1,413
4,0	1,222	17,0	1,338	30,0	1,419
5,0	1,234	18,0	1,345	31,0	1,425
6,0	1,245	19,0	1,352	32,0	1,431
7,0	1,255	20,0	1,359		
8,0	1,265	21,0	1,365		
9,0	1,275	22,0	1,371		
10,0	1,284	23,0	1,377		
11,0	1,293	24,0	1,383		
12,0	1,302	25,0	1,389		
13,0	1,310	26,0	1,395		
14,0	1,317	27,0	1,401		

HBr.

C unbekannt; $\Delta t = 0$; $F = 2$; $\varkappa = 2{,}5 \cdot 10^{-7}$ bei $\vartheta = 22{,}5^0$

ϑ	$\varkappa_0/\varkappa_{90}$
22,5	1,377

HJ.

C unbekannt; $\Delta t = 0$; $F = 4$ bis 5; $\varkappa = 1 \cdot 10^{-7}$ bei $\vartheta = 22{,}5$

ϑ	$\varkappa_0/\varkappa_{90}$
22,5	1,374

HNO_3.

C unbekannt; $\Delta t = 0$; $F = 2$ bis 5; $\varkappa = 1{,}9 \cdot 10^{-7}$ bei $\vartheta = 22{,}5$

ϑ	$\varkappa_0/\varkappa_{90}$
22,5	1,552

Organische Elektrolyte.

Von organischen Elektrolyten ist eine beträchtliche Zahl untersucht worden, aber nur für einige wenige davon ist es mir bisher gelungen, hinreichend genaue Werte zu erhalten. Die meisten Salze organischer Säuren sind in Paraazoxyphenetol nicht löslich, man muß deshalb im allgemeinen mit den freien Säuren arbeiten.

Die aliphatischen Säuren sind entweder, wie Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, allzu flüchtig, um in Paraazoxyphenetol untersucht werden zu können, andere leiten zu wenig — wie die höheren Fettsäuren — und wieder andere zersetzen sich allzu rasch — wie Maleinsäure, Brenztraubensäure. Halogensubstituierte Säuren sind wegen der Bildung von Halogenwasserstoff ausgeschlossen — untersucht wurden Chlor- und Bromessigsäuren.

Die aromatischen Verbindungen sind dank ihrer höheren Siedepunkte und größeren Beständigkeit leichter zu studieren. Die Leitfähigkeit, besonders bei den Phenolen, ist größer und man findet darunter auch Salze, die in Paraazoxyphenetol hinreichend löslich sind.

Beim Studium der organischen Elektrolyte muß infolge der geringen Dissoziation die Konzentration oft ziemlich hoch gewählt werden. Die Anisotropie des Lösungsmittels wird dadurch merklich verändert, und es müssen besondere Bestimmungen ausgeführt werden, um die erhaltenen Zahlen auf unendliche Verdünnung zu reduzieren. Zu diesem Zwecke habe ich zwei Verfahren benutzt. Bei ziemlich gut dissoziierten Substanzen kann man $\varkappa_0/\varkappa_{90}$ in seiner Abhängigkeit von der Konzentration untersuchen und durch Extrapolation den Wert für unendliche Verdünnung bestimmen. Ist die Dissoziation des zu studierenden Elektrolyts dagegen gering, so verfährt man folgendermaßen. Nachdem der $\varkappa_0/\varkappa_{90}$-Wert bei einer geeigneten Konzentration ermittelt ist, wird zu der Lösung eine kleine Menge eines stark dissoziierten Elektrolyts hinzugefügt und $\varkappa_0/\varkappa_{90}$ wieder bestimmt. Wenn

a der $\varkappa_0/\varkappa_{90}$-Wert bei der ersten Messung,
b „ „ „ bei der zweiten Messung,
c „ „ „ des stark dissoziierten Elektrolyts in dem reinen Lösungsmittel,

x der $\varkappa_0/\varkappa_{90}$-Wert des zu studierenden Elektrolyts bei unendlicher Verdünnung bedeuten,

so hat man nach den oben gefundenen Gesetzmäßigkeiten

$$\frac{x}{a} = \frac{c}{b} \text{ und also } x = \frac{a\,c}{b}.$$

In einigen Fällen lassen sich beide Verfahren benutzen und haben dabei gut übereinstimmende Werte gegeben.

Um beim ersten Verfahren sichere Resultate zu erhalten, darf die durch den Zusatz des Elektrolyts verursachte Veränderung in der Anisotropie des Lösungsmittels nur gering sein. Beim zweiten Verfahren muß der Unterschied in der Dissoziation des ersten und zweiten Elektrolyts beträchtlich sein, damit die Leitfähigkeit des ersten gegen den zugesetzten zweiten Elektrolyt vernachlässigt werden kann.

α-Dinitronaphtol-Lithium.

Gesättigte Lösung; $\Delta t = 0{,}8$; $F = 2$; $\varkappa = 2{,}5 \cdot 10^{-7}$ bei $\vartheta = 22{,}5$.

ϑ	$\varkappa_0/\varkappa_{90}$	ϑ	$\varkappa_0/\varkappa_{90}$
4,2	1,486	20,7	1,685
6,2	1,533	22,5	1,703
11,2	1,606	25,5	1,726
14,4	1,635	30,6	1,750
16,0	1,652		

Aus diesen Bestimmungen findet man durch graphische Interpolation:

ϑ	$\varkappa_0/\varkappa_{90}$	ϑ	$\varkappa_0/\varkappa_{90}$	ϑ	$\varkappa_0/\varkappa_{90}$
4,0	1,480	13,0	1,626	22,0	1,700
5,0	1,507	14,0	1,636	23,0	1,708
6,0	1,530	15,0	1,644	24,0	1,715
7,0	1,550	16,0	1,653	25,0	1,721
8,0	1,566	17,0	1,663	26,0	1,729
9,0	1.580	18,0	1,671	27,0	1,734
10,0	1,591	19,0	1,679	28,0	1,740
11,0	1,603	20,0	1,687	29,0	1,744
12,0	1,615	21,0	1,693	30,0	1,749

β-Naphtol.

C in Mol. Säure auf 1 Mol. Lösungsmittel	Δt	F	ϑ	$\varkappa$	$\varkappa_0/\varkappa_{90}$
$1 \cdot 10^{-1}$	19,7	20	10,0	$1,4 \cdot 10^{-8}$	1,477
$1/40$ + α-Dinitronaphtol-Li	5,7	1	10,0	—	1,557
$2/40$ + α-Dinitronaphtol-Li	10,7	1	10,0	—	1,534
$3/40$ + α-Dinitronaphtol-Li	15,1	1	10,0	—	1,506
$4/40$ + α-Dinitronaphtol-Li	19,7	1	10,0	—	1,481

Bei unendlicher Verdünnung: $\varkappa_0/\varkappa_{90} = 1,583$ für $\vartheta = 10,0^0$.

2—3-Oxynaphtolsäure.

0,89 g Säure auf 100 g Lösungsmittel . .	2,5	20	22,5	$1,2 \cdot 10^{-8}$	1,696
1,7 g Säure auf 100 g Lösungsmittel . .	5,3	10	22,5	$2,4 \cdot 10^{-8}$	1,703
$1 \cdot 10^{-1}$ Mol. Säure auf 1 Mol. Lösungsmittel	20,2	20	10,0	$3,3 \cdot 10^{-8}$	1,544
$1 \cdot 10^{-1}$ Mol. Säure auf 1 Mol. Lösungsmittel + α-Dinitronaphtol-Li . .	20,2	10	10,0	—	1,549

Aus den beiden ersten Bestimmungen erhält man

bei unendlicher Verdünnung $\varkappa_0/\varkappa_{90} = 1,695$ für $\vartheta = 22,5$

und aus den beiden letzteren

bei unendlicher Verdünnung $\varkappa_0/\varkappa_{90} = 1,589$ für $\vartheta = 10,0^0$

oder $\varkappa_0/\varkappa_{90} = 1,700$ für $\vartheta = 22,5$.

Hydrochinon.

C in Mol. Säure auf 1 Mol. Lösungsmittel	Δt	F	ϑ	$\varkappa$	$\varkappa_0/\varkappa_{90}$
$1 \cdot 10^{-1}$	18,2	18	10,0	$3,3 \cdot 10^{-8}$	1,36
$1 \cdot 10^{-1} + \alpha$-Dinitronaphtol-Li . . .	18,2	2	10,0	—	1,51

Bei unendlicher Verdünnung: $\varkappa_0/\varkappa_{90} = 1,43$ für $\vartheta = 10^0$.

Pyrokatechin.

C	Δt	F	ϑ	$\varkappa$	$\varkappa_0/\varkappa_{90}$
$1 \cdot 10^{-1}$	19,2	14	10,0	$4,5 \cdot 10^{-8}$	1,35
$1 \cdot 10^{-1} + \alpha$-Dinitronaphtol-Li . . .	19,2	3	10,0	—	1,47

Bei unendlicher Verdünnung: $\varkappa_0/\varkappa_{90} = 1,46$ für $\vartheta = 10,0^0$.

Pyrogallol.

C	Δt	F	ϑ	$\varkappa$	$\varkappa_0/\varkappa_{90}$
$1 \cdot 10^{-2}$	4,9	20	10,0	$2,8 \cdot 10^{-8}$	1,44
$4 \cdot 10^{-2}$	8,3	10	10,0	—	1,44

Bei unendlicher Verdünnung: $\varkappa_0/\varkappa_{90} = 1,44$ für $\vartheta = 10,0$.

m-Nitrophenol.

C	Δt	F	ϑ	$\varkappa$	$\varkappa_0/\varkappa_{90}$
$1 \cdot 10^{-2}$	2,2	20	10,0	$1,4 \cdot 10^{-8}$	1,44
$1 \cdot 10^{-3}$	22,0	5	10,0	$1,1 \cdot 10^{-7}$	1,41

Bei unendlicher Verdünnung: $\varkappa_0/\varkappa_{90} = 1,44$ für $\vartheta = 10,0$.

Pikrinsäure.

C	Δt	F	ϑ	$\varkappa$	$\varkappa_0/\varkappa_{90}$
$1 \cdot 10^{-2}$	2,5	10	9,2	$5,5 \cdot 10^{-8}$	1,40
$1 \cdot 10^{-2}$	2,5	10	14,3	—	1,45
$1 \cdot 10^{-2}$	2,5	14	19,0	—	1,48
$1 \cdot 10^{-2}$	2,5	18	27,0	—	1,54
$4 \cdot 10^{-2}$	8,7	7	10,2	—	1,37

Bei unendlicher Verdünnung: $\varkappa_0/\varkappa_{90} = 1,41$ für $\vartheta = 9,2$
1,47 14,3
1,50 19,0
1,55 27,0.

Trinitronresorcin.

C	Δt	F	ϑ	$\varkappa$	$\varkappa_0/\varkappa_{90}$
$1 \cdot 10^{-2}$	2,8	7	10,0	$8 \cdot 10^{-8}$	1,44
$4 \cdot 10^{-2}$	9,9	5	10,0	—	1,41

Bei unendlicher Verdünnung: $\varkappa_0/\varkappa_{90} = 1,45$ für $\vartheta = 10,0$.

Der besseren Übersicht wegen sind in nachstehender Tabelle die korrigierten und auf die Temperatur $\vartheta = 10{,}0$ und $\vartheta = 22{,}5$ reduzierten $\varkappa_0/\varkappa_{90}$-Werte zusammengestellt.

Elektrolyt	$\varkappa_0/\varkappa_{90}$ für	
	$\vartheta = 10{,}0^0$	$\vartheta = 22{,}5^0$
Chlorwasserstoff	1,284	1,375
Bromwasserstoff	1,285	1,377
Jodwasserstoff	1,283	1,374
Salpetersäure	1,450	1,552
α-Dinitronaphtol-Lithium	1,591	1,704
β-Naphtol	1,583	1,695
2-3-Oxynaphtolsäure	1,587	1,698
Hydrochinon	1,43	1,53
Pyrokatechin	1,46	1,56
Pyrogallol	1,44	1,54
m-Nitrophenol	1,44	1,54
Pikrinsäure	1,42	1,52
Trinitroresorcin	1,45	1,55

Wenn für $\frac{\eta_a}{\eta_b}$ der Mittelwert aus den für *HCl*, *HBr* und *HJ* gefundenen Zahlen angenommen wird, d. h.

ϑ	$\frac{\eta_a}{\eta_b}$
10,0	1,284
22,5	1,375

so findet man für die obigen Elektrolyte folgende Dissymmetriezahlen

$$\left(= \frac{\varphi_a}{\frac{\varphi_b + \varphi_c}{2}}\right).$$

Die 3 Naphthalinderivate und die 6 Benzolderivate zeigen untereinander fast identische Dissymmetriezahlen. Da alle diese Elektrolyte, mit Ausnahme von α-Dinitronaphtol-Lithium, gleiche Kationen, nämlich Wasserstoff, haben, so folgt daraus, daß die Anionen der Naphthalingruppe einesteils und die Anionen der Benzolgruppe andererseits den gleichen Grad von geometrischer Dissymmetrie besitzen. Die Dissymmetrie der Naphthalinderivate ist bedeutend größer als die der Benzol-

Elektrolyt	$\frac{\varphi a}{\frac{\varphi b + \varphi c}{2}}$
Salpetersäure	0,886
α-Dinitronaphtol-Li . .	0,807
β-Naphtol	0,812
2-3-Oxynaphtolsäure . .	0,810
Hydrochinon	0,90
Pyrokatechin	0,88
Pyrogallol	0,89
m-Nitrophenol	0,89
Pikrinsäure	0,90
Trinitroresorcin	0,89

derivate. Der Umstand, daß α-Dinitronaphtol-Li denselben Wert wie die übrigen zwei Naphthalinderivate gibt, zeigt ferner, daß die Verhältnisse zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit des Naphthalinkerns und des H-Ions einerseits und des Li-Ions andererseits nicht merklich verschieden sind. Als Mittelwert ergibt sich für

Elektrolyte der Naphthalingruppe 0,810,
Elektrolyte der Benzolgruppe 0,89 .

Die Dissymmetriezahlen der Anionen berechnen sich z. B. folgenderweise:

$$\text{Naphthalinderivate:} \frac{1,375}{1,699 + 0,324 \left(\frac{A_{90}}{K_{90}}\right)_N}$$

$$\text{Benzolderivate:} \frac{1,375}{1,54 + 0,16 \left(\frac{A_{90}}{K_{90}}\right)_B}.$$

Da die $\frac{A_{90}}{K_{90}}$-Werte uns unbekannt sind, so kann der Zahlenwert dieser Konstante, noch nicht angegeben werden.[1])

1) Die für die Ermittelung von $\frac{A_{90}}{K_{90}}$ erforderlichen Überführungsversuche sind in Vorbereitung.

Chemisches Universitätslaboratorium Upsala, April 1915.

(Eingegangen 19. April 1915.)

Berichte.

Bericht über thermische Elektronenemission.

Untersuchungen aus den Jahren 1905 bis 1914.

Von **W. Schottky.**

Literatur.

1. O. W. Richardson, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron. **1**, 300, 1904.
2. O. W. Richardson, Phil. Trans. A. **207**, 3, 1906.
3. H. A. Wilson, Phil. Trans. A. **208**, 247, 1908.
4. F. Horton, Phil. Trans. A. **207**, 410, 1907.
5. K. Fredenhagen, Leipz. Ber. **65**, 42, 1913.
6. I. Langmuir, Phys. Rev. (2) **2**, 450, 1913.
7. I. Langmuir, Phys. Zeitschr. **15**, 348, 1914.
8. I. Langmuir, Phys. Zeitschr. **15**, 516, 1914.
9. F. Haber u. G. Just, Ann. d. Phys. **36**, 308, 1911.
10. L. Weißmann, Zeitschr. f. phys. Chemie **79**, 257, 1911.
11. Z. Klemensiewicz, Ann. d. Phys. **36**, 796, 1911.
12. K. Fredenhagen, Phys. Zeitschr. **12**, 398, 1911.
13. K. Fredenhagen, Leipz. Ber. **64**, 314, 1912.
14. K. Fredenhagen, Phys. Zeitschr. **13**, 539, 1912.
15. K. Fredenhagen, Phys. Zeitschr. **15**, 19, 1914.
16. K. Fredenhagen, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 201, 1914.
17. R. Pohl u. P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 336, 1914.
18. O. W. Richardson, Phil. Mag. (6) **16**, 740, 1908.
19. O. W. Richardson, Phil. Mag. (6) **20**, 545, 1910.
20. W. Wilson, Phil. Mag. (6) **21**, 634, 1911.
21. F. Horton, Cambridge Proc. **16**, 89, 318, 1911.
22. O. W. Richardson, Phil. Mag. (6) **20**, 981, 999, 1910.
23. O. W. Richardson, Phil. Mag. (6) **22**, 669, 1911.
24. C. Davisson, Phil. Mag. (6) **23**, 121, 139, 1912.
25. J. Pring u. S. Parker, Phil. Mag. (6) **23**, 145, 1912.
26. G. Réboul u. E. Grégoire de Bollemont, Le Radium **8**, 406, 1911; C. R. **152**, 1660, 1911; Le Radium **8**, 376, 1911.
27. O. W. Richardson, Phys. Zeitschr. **14**, 793, 1913.
28. W. Schottky, Phys. Zeitschr. **15**, 656, 1914.
29. F. Soddy, Phys. Zeitschr. **9**, 8, 1908.
30. R. Ichinohe u. M. Minoshita, Kyoto Mem. **2**, 107, 171; **3**, 171.
31. F. Deininger, Ann. d. Phys. **25**, 285, 1908.
32. F. Jentzsch, Ann. d. Phys. **27**, 129, 1908.

33. A. Wehnelt u. E. Liebreich, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1057, 1913.
34. A. Wehnelt u. E. Liebreich, Phys. Zeitschr. **15**, 548, 1914.
35. J. Koenigsberger, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **4**, 158, 1907.
36. A. Weißenberger, Phys. Zeitschr. **15**, 105, 1914.
37. P. Debye, Ann. d. Phys. **33**, 441, 1910.
38. K. Baedeker, Phys. Zeitschr. **11**, 809, 1910.
39. K. Baedeker, Ann. d. Phys. **35**, 75, 1911.
40. F. Krüger, Phys. Zeitschr. **11**, 800, 1910.
41. F. Krüger, Phys. Zeitschr. **12**, 360, 1911.
42. J. Stark, Nat. Rundschau, **17**, 533 u. 549, 1902.
43. O. W. Richardson, Phil. Mag. (6) **23**, 263, 1912.
44. O. W. Richardson, Phil. Mag. (6), **23**, 594, 1912.
45. N. Bohr, Diss., Kopenhagen, 1911.
46. N. Bohr, Phil. Mag. (6) **23**, 984, 1912.
47. O. W. Richardson, Phil. Mag. (6), **24**, 737, 1912.
48. W. Wilson, Ann. d. Phys. **42**, 1154, 1913.
49. W. H. Keesom, Phys. Zeitschr. **14**, 670, 1913.
50. M. Planck, Berl. Ber. **1913**, 350.
51. P. Debye, Ann. d. Phys. **39**, 789, 1912.
52. W. Wien, Berl. Ber. **1913**, 184.
53. A. Wehnelt u. J. Jentzsch, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 605, 1908.
54. A. Wehnelt u. J. Jentzsch, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 105, 1909.
55. A. Wehnelt u. J. Jentzsch, Ann. d. Phys. **28**, 537, 1909.
56. H. Cooke u. O. W. Richardson, Phil. Mag. (6) **25**, 624, 1913.
57. H. Cooke u. O. W. Richardson, Phil. Mag. (6) **26**, 472, 1913.
58. O. W. Richardson u. H. Cooke, Le Radium **7**, 17, 1910.
59. O. W. Richardson u. H. Cooke, Phil. Mag. (6) **20**, 173, 1910.
60. O. W. Richardson u. H. Cooke, Phil. Mag. (6) **21**, 404, 1911.
61. O. W. Richardson, Phil. Mag. (6) **17**, 813, 1909.
62. O. W. Richardson u. F. Brown, Phil. Mag. (6) **16**, 353, 1908.
63. W. Schottky, Ann. d. Phys. **44**, 1011, 1914.
64. W. Schottky, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 482, 1914.
65. F. Brown, Phil. Mag. (6) **17**, 355, 1909; **18**, 649, 1909.
66. O.W. Richardson u. F. Brown, Phil. Mag. (6) **16**, 890, 1908; **18**, 681, 1909.
67. J. Lilienfeld, Phys. Zeitschr. **9**, 193, 1908.
68. J. Lilienfeld, Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, Nov. 1906; **9**, März 1907.
69. J. Lilienfeld, Ann. d. Phys. **32**, 673, 1910.
70. C. Child, Phys. Rev. **32**, 492, 1911.
71. S. Dushman, Phys. Zeitsch. **15**, 681, 1914.
72. W. Schottky, Phys. Zeitschr. **15**, 624, 1914.
73. W. Schottky, Phys. Zeitschr. **15**, 656, 1914.
74. J. Lilienfeld, Ann. d. Phys. **43**, 24, 1914.
75. O. W. Richardson, Phil. Trans. **A 201**, 516, 1903.
76. W. Schottky, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 490, 1914.
77. W. Schottky, Phys. Zeitschr. **15**, 526, 1914.
78. W. Schottky, Phys. Zeitschr. **15**, 872, 1914.
79. F. Rother, Ann. d. Phys. **44**, 1238, 1914.

Über thermische Elektronenemission ist bereits früher einmal an dieser Stelle berichtet worden. Der erste Bericht über „Die Abgabe negativer Elektrizität von heißen Körpern“ stammt aus O. W. Richardsons Feder; er ist im Jahre 1904 im ersten Band des damals neu gegründeten „Jahrbuchs der Radioaktivität und Elektronik“ erschienen. Es ist bekannt, daß hauptsächlich auf den genannten Forscher eine Deutung des elektrischen Verhaltens glühender Körper zurückgeht, die ihre Elektrizitätsabgabe in engen Zusammenhang bringt mit der von E. Riecke, P. Drude und H. A. Lorentz geschaffenen Elektronentheorie der Metalle.

Die primitive, aber vollständig durchgebildete Vorstellung von dem Mechanismus der thermischen Elektronenemission, von der Richardson im Anschluß an diese Theorien ausging, hat sich auch in der weiteren Entwicklung als fruchtbar erwiesen. Auf der einen Seite konnte nämlich noch eine Anzahl von Folgerungen, die in der Theorie bereits enthalten waren, aufgefunden und — meist mit positivem Ergebnis — experimentell geprüft werden, so daß auf diese Weise einige tatsächlich bestehende Gesetzmäßigkeiten entdeckt wurden, die sonst vielleicht längere Zeit verborgen geblieben wären. Andererseits war durch die kinetische Gastheorie der Elektronen für die spekulative Forschung eine feste Basis gegeben, von der sie entweder zu allgemeineren oder zu verfeinerten Überlegungen übergehen konnte. Hiermit sind zugleich die wesentlichsten Züge der Entwicklung unseres Wissenschaftszweiges in den Berichtsjahren gegeben. Nebenher geht noch eine andere Entwicklung mit kritischer Tendenz, die dadurch wichtig ist, daß sie das Problem, ob es sich hier überhaupt um einen rein thermischen Effekt handelt oder nicht, einer immer erneuten Prüfung unterzieht.

Freilich ist klar, daß auch ein so fruchtbarer Boden wie der der klassischen Elektronentheorie sich mit der Zeit erschöpft; eine wirkliche Erweiterung wird erst möglich durch Hinzufügung neuartiger Annahmen, und die Grenzen einer Theorie wird man nur erkennen, wenn man die beobachteten Gesetzmäßigkeiten auch mit den Folgerungen vergleicht, die sich aus ganz andersartigen Vorstellungen ergeben. Die neueste Zeit (1913/14) zeigt nun in der Tat auch auf dem Boden der rein thermischen Auffassung der Elektronenemission glühender Körper einige Ansätze zu neuem Fortschreiten durch Übertragung quantentheoretischer Ansätze auf die Elektronentheorie der Metalle; ob mit Glück, oder nicht, läßt sich freilich im Augenblick noch nicht entscheiden.

Die ursprüngliche Vorstellung O. W. Richardsons, auf die wir uns im folgenden häufig zu beziehen haben, ist entsprechend den Theorien von Riecke, Drude und H. A. Lorentz, wie bekannt folgende: Innerhalb der Metalle — zu diesen sind alle ohne Transport von Materie die Elektrizität leitenden Substanzen zu rechnen — befinden sich in bestimmter nur von der Temperatur abhängigen Konzentration ν „freie Elektronen", die sich in jeder Beziehung wie die Teilchen eines idealen Gases verhalten. Um in den Außenraum zu gelangen, müssen diese Elektronen eine Arbeit w überwinden, die für alle Elektronen gleich groß angenommen wird. In der einfachsten Form der Theorie werden überdies ν und w als unabhängig von der Temperatur angenommen.

I. Teil.

Die Sättigungsströme und ihre Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen.

Am Anfang der Untersuchung über die „thermische" Elektronenemission einer Substanz steht die bereits erwähnte kritische Frage, ob es sich wirklich um einen rein thermischen Effekt handelt, ob nicht irgendwelche anderen äußeren Umstände bei den beobachteten Erscheinungen eine fundamentale Rolle spielen. Die Entscheidung dieser Frage war nun nicht ganz leicht; der große Einfluß, den die verschiedensten schwer kontrollierbaren Faktoren auf die Elektronenemission der untersuchten Körper in unerwarteter Weise ausübten, legte immer wieder den Gedanken nahe, daß der beobachtete Effekt überhaupt nicht durch den untersuchten Stoff allein bedingt sei, sondern sekundären Einflüssen seine Entstehung verdanke. So sind in der Berichtszeit die Ansichten verfochten und experimentell geprüft worden, daß es sich um die Wirkung gelöster Gase handle (§ 1), daß chemische Reaktionen die unmittelbare Ursache seien (§ 2) und daß Verunreinigungen eine wesentliche Rolle spielten (§ 3). Diese Behauptungen sollten freilich nicht immer das Gesamtgebiet der „thermischen Elektronenemission" umfassen, sondern bezogen sich zum Teil nur auf die Substanzen, die von den betreffenden Forschern gerade untersucht wurden. Wir können deshalb, wenn wir die einzelnen Behauptungen und ihre experimentellen Belege durchgehen, damit zugleich die Monographie des Platineffekts, des Natrium-, Kalium- und Kalziumeffekts, sowie des Kohleeffekts schreiben. Der vermutlich reine Effekt wird an der Hand der Langmuirschen Arbeiten über Wolfram

zu studieren sein (§ 4). Eine Übersicht über die Metalloxyduntersuchungen (§ 5) beschließt den ersten Abschnitt.

§ 1. Gelöste Gase. Das Platin-Wasserstoff-Problem.

Der erste Stoff, an dem von O. W. Richardson systematische Untersuchungen über die Elektronenemission in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur angestellt wurden, war bekanntlich Platin. Aus dem Umstand, daß dieses Metall innerhalb der Meßfehler eine Temperaturabhängigkeit der Elektronenemission zeigte, die der aus der Elektronengastheorie abgeleiteten Formel

$$i = a\sqrt{T}e^{-\frac{b}{T}} \tag{1}$$

(i Sättigungsstrom, a und b Konstanten, T absolute Temperatur) entsprach, glaubte Richardson schließen zu dürfen, daß es sich hierbei um die Emission des reinen Metalls handelte. Es erschienen jedoch die bekannten Gegenarbeiten H. A. Wilsons, der einerseits zeigte, daß durch Behandlung des Platins mit Salpetersäure der Effekt auf einen minimalen Bruchteil reduziert wurde, andererseits, daß eine ganz ähnliche Formel wie die Richardsonsche sich thermodynamisch für jedes beliebige Gleichgewicht ableiten läßt, in dem Elektronendampf in fester und gasförmiger Phase vorhanden ist. Zur Zeit seines Berichts gab deshalb auch Richardson die Möglichkeit zu, daß die beobachtete Elektronenemission zum größten Teil dem im Platin gelösten Wasserstoff zuzuschreiben sei, der sich auch bei sehr geringem äußeren Gasdruck lange Zeit im geglühten Platindraht zu halten scheint.

Im Jahre 1905 machte Richardson jedoch folgenden Versuch[2]: Anstatt eines Platin*drahtes* wurde ein Platin*rohr* zum Glühen gebracht. Die Emission wurde im soweit als möglich ausgepumpten Entladungsraum gemessen. Dann wurde durch das Rohr Wasserstoff geleitet, der durch glühendes Platin bekanntlich leicht hindurch diffundiert. Während nun die positive Ionisation stark anstieg, und zwar anscheinend proportional der hindurchtretenden Wasserstoffmenge, war ein Einfluß auf die Abgabe der negativen Elektrizität nicht wahrzunehmen. Damit schien bewiesen, daß der im *Innern* des Platins vorhandene Wasserstoff nicht von Einfluß auf die Elektronenemission sein konnte; der Effekt war einer *Oberflächenwirkung* zuzuschreiben und wurde von Richardson als Erniedrigung der Austrittsarbeit durch das im Außenraum vorhandene Gas gedeutet.

Nicht allzu verschieden hiervon war die Auffassung, zu der H. A. Wilson selbst (1908) durch sehr gründliche Versuche über den

Einfluß des Wasserstoffs auf die Elektronenemission des Platins geführt wurde[3]). Er stellte fest, daß frische Drähte, die die übliche Salpetersäurebehandlung durchgemacht haben, sehr rasch und gleichmäßig auf den äußeren Wasserstoffdruck reagieren, derart, daß bei konstanter Temperatur die Elektronenabgabe etwa der 0,75. Potenz des Druckes proportional ist. Nach längerem Glühen bei hoher Temperatur sinkt jedoch die Elektronenabgabe nicht mehr ständig mit abnehmendem Druck, sondern hält sich, unabhängig vom äußeren Druck, auch im besten Vakuum konstant auf einem hohen Wert. Dieses verschiedene Verhalten alter und neuer Drähte sucht Wilson folgendermaßen zu erklären: in beiden Fällen handelt es sich um die Ansammlung relativ großer Wasserstoffmengen in der Oberfläche des Drahtes, während die Volumabsorption keine wesentliche Rolle spielt. Die Wasserstoffatome werden hierbei ionisiert angenommen, und setzen durch ihre positive Ladung die negative Ladung der äußeren Platinatome herab, welche die äußere Belegung einer — hypothetischen — Doppelschicht bilden, die den Potentialsprung an der Oberfläche hervorrufen soll. Bei frischen Drähten ist die in der Oberfläche absorbierte Wasserstoffmenge durch den äußeren Gasdruck bestimmt („gelöster" Wasserstoff), bei älteren lange geglühten Drähten tritt jedoch eine sehr stabile Bindung des Wasserstoffs ein („gebundener" Wasserstoff), die es ermöglicht, daß selbst bei einem äußeren Druck von weniger als $^2/_{1000}$ mm Quecksilber keine merklichen Wasserstoffmengen vom glühenden Draht abgegeben werden. (Daß dies in der Tat nicht der Fall ist, geht aus den Druckmessungen bei längerem Glühen hervor; daß der Draht aber wirklich noch größere Mengen Wasserstoff enthält, soll aus der Verringerung des Gasdruckes beim Glühen in Sauerstoff geschlossen werden.)

Diese Auffassung bringt es mit sich, daß die „Konstanten" der Richardsonschen Formel als Funktionen des äußeren Gasdruckes angesehen werden und zwar, wenigstens bei frischen Drähten, als eindeutige Funktionen. Behält man trotzdem die der Richardsonschen Ableitung zugrunde liegende Vorstellung bei, daß die Elektronen sich innerhalb und außerhalb des Metalls wie die Teilchen eines idealen Gases verhalten, so kommt man zwar nicht in Widerspruch mit den Tatsachen, aber die wirkliche Menge der im Innern vorhandenen Elektronen und die wahre Austrittsarbeit sind durch die Sättigungsströme nicht mehr eindeutig bestimmt. Ein Versuch Wilsons, die wahre Austrittsarbeit aus der Temperaturabhängigkeit der Emission bei konstantem Druck und gewissen Annahmen über die mit der Tem-

peratur steigende Anfüllung der Doppelschicht mit Elektronen zu berechnen, bietet wohl theoretisches Interesse, enthält aber zuviel hypothetische Bestandteile, um eine irgendwie entscheidende Prüfung durch die Erfahrung zu gestatten.

Mit dieser Arbeit Wilsons schließen die systematischen Untersuchungen zum Platin-Wasserstoff-Thema ab. Es ist jedoch nötig, noch einiger, wie schon bei Wilson, so auch später immer wieder gelegentlich in der Literatur auftretender Beobachtungen zu gedenken, die mit dieser Frage im Zusammenhang stehen. Nach Wilson wäre die Emission des mit gekochter Salpetersäure behandelten Platindrahtes im Vakuum die des reinen Platins. Noch schwieriger als die bei längerem Glühen in Wasserstoff eintretende Druckunabhängigkeit der Emission scheinen mit dieser Annahme die Erfahrungen vereinbar, die man mit Drähten, die mit Salpetersäure vorbehandelt waren, im möglich vollkommenen Vakuum machte. F. Horton[4]) (1907) beobachtete z. B. an einem solchen Draht in einem Vakuum von $4 \cdot 10^{-3}$ mm einen Anstieg der Emission auf den tausendfachen Wert, nachdem der Draht 2 Stunden nicht geglüht hatte (also bei kalter Röhre). Bei längerem Glühen nimmt dann die Emission allmählich wieder ab. Er setzt diese Erscheinung auf Rechnung einer sonst unbekannten Einwirkung des Quecksilberdampfes auf das Platin. Und K. Fredenhagen[5]) (1913) beobachtet bei noch besserem Vakuum sogar während des Glühens einen plötzlichen Anstieg der Emission auf das Hundertfache, nachdem der Draht 70 Minuten lang konstant emittiert hatte. Er hält es für unmöglich, daß es sich hierbei um die Diffusion von Wasserstoff handelt, die ja stetig erfolgen müßte, und kommt deshalb zu dem in der Tat naheliegenden Schlusse, daß die Emission des mit Salpetersäure gekochten Platindrahtes nicht die des reinen Metalles darstelle, sondern unter dem Einfluß eines Platinsauerstoffgebildes an der Oberfläche stehe, das sich bei längerem Glühen zersetzt.

Scheint demnach sowohl ein Einfluß der Sauerstoffbehandlung wie des Wasserstoffgases auf die Emission des Platins nachgewiesen zu sein — bei den Wilsonschen Angaben ist allerdings eine strenge Scheidung des wirklichen Elektronenstromes von dem durch das ionisierte Gas bewirkten Ionenstrom nicht immer möglich — so wird man doch eher zu dem Schlusse geneigt sein, daß die Emission des reinen Platins größer als die des mit Sauerstoff behandelten und kleiner als die in Wasserstoff ist, als der von Fredenhagen vertretenen Ansicht zustimmen, daß eine Emission des reinen Platinmetalles überhaupt nicht erwiesen sei.

Es sei in diesem Zusammenhange gleich hier noch auf die Erfahrungen hingewiesen, die I. Langmuir[6, 8]) (1913) mit Wolfram in verschiedenen Gasen machte. Bei Wolfram ist ebensowenig wie bei Platin an eine direkte Oxydschicht zu denken, da das Oxydationsprodukt $W_2 O_3$ bei den Glühtemperaturen gasförmig ist. Trotzdem zeigte es sich, daß die geringsten Sauerstoff- oder Wasserdampfmengen die Emission des Wolframs, die im Vakuum vollständig konstant war, beträchtlich herabzusetzen vermochten. Wasserstoff hat hier, solange nicht Ionisation durch Stoß eintritt, überhaupt keinen merklichen Einfluß. Auch Langmuir gibt jedoch zu, daß es bei Platin besonders schwierig sei, übereinstimmende Werte zu erhalten. Einige von ihm selbst angestellte Versuche deutet er dahin, daß eine anscheinend sehr stabile Oberflächenschicht, die sich selbst nahe dem Schmelzpunkt des Platins nicht verflüchtigt, die Resultate zu beeinflussen scheine.

§ 2. Chemische Reaktionen. Natrium, Kalium und Kalzium.

Die Möglichkeit, daß bei der Elektrizitätsabgabe von glühenden Körpern chemische Reaktionen die unmittelbare Veranlassung seien, ist schon lange, besonders im Hinblick auf die positive Ionisation, erwogen worden. Erst seit den Versuchen von F. Haber und G. Just[9]) (1911), durch die einwandfrei nachgewiesen wurde, daß bei der Reaktion von Kalium, Natrium, Cäsium und einigen Amalgamen mit Phosgen, Brom und Jod freie Elektronen von gewisser Eigengeschwindigkeit entstehen, konnte jedoch diese Möglichkeit für die Theorie der Elektronenemission der glühenden Metalle ernstlich in Betracht gezogen werden.

In der Tat wurden im Haberschen Institut selbst sogleich Versuche in Angriff genommen, die den Einfluß chemischer Reaktionen, zunächst auf die positive Emission der glühenden Drähte feststellen sollten. L. Weißmann[10]) glaubte nachweisen zu können, daß die Auffrischung der positiven Emission, die man bei glühendem Platin jedesmal dann beobachtete, wenn man den Draht aus einer Wasserstoffatmosphäre in eine Sauerstoffatmosphäre brachte und umgekehrt, in Verbindung stehe mit der hierbei eintretenden Knallgasverbrennung. Doch ließ sich eine quantitative Beziehung zur gebildeten Wassermenge nicht finden und Z. Klemensiewicz[11]), der über dasselbe Thema umfassende Untersuchungen anstellte, kam zu dem Schluß, daß für die positive Ionenabgabe der Metalle im allgemeinen nur die Menge und Beschaffenheit der darin absorbierten Gase, nicht irgendein chemischer Umsatz maßgebend sei, wenn auch in vereinzelten Fällen, z. B. bei

der Reaktion von Wolfram oder Kupfer mit Sauerstoff eine kräftige Emission positiver Ionen stattfindet.

Daß die Elektronenemission glühender Körper mit dem Haber-Justschen Effekt in engster Beziehung stehe, glaubte K. Fredenhagen[12, 13, 14, 15, 16] (1912—1914) wenigstens für Kalium, Natrium, Kalzium und die Metalloxyde nachweisen zu können. Im Jahre 1911 hatte dieser Forscher die Richardsonschen Messungen an erhitztem Natrium und Kalium wieder aufgenommen; es gelang ihm, mit Glasröhren an Stelle des Richardsonschen Stahlrohres zu arbeiten. Das unter besonderen Vorsichtsmaßregeln eingeführte Metall[12]) befand sich auf dem Grund einer länglichen Glasröhre; ihm gegenüber in einigen Zentimetern Abstand an einem langen Stift die Platinanode. Der untere Teil des Rohres wurde in einen elektrischen Ofen versenkt, und auf ca. 350° C erhitzt, während der obere kalt blieb, so daß die ganze Anordnung als Rückflußkühler wirkte. Als Zuleitung zur Kathode, die von dem (bei den Versuchstemperaturen flüssigen) Alkalimetall gebildet wurde, diente zuerst ein eingeschmolzener Platinstift, bei den späteren Versuchen eine von außen gegengepreßte Metallelektrode, da die Leitung des Glases bereits zum Abtransport der übergehenden Elektrizitätsmengen hinreichte. Das Vakuum konnte bei dieser Anordnung von 1 mm (Richardson) auf 10^{-3} mm Quecksilber herabgesetzt werden. Dadurch konnte der wie immer sehr starke Einfluß der Stoßionisation ausgeschaltet werden; zugleich ergab sich, daß die Kalium- und Natriumdämpfe selbst nicht leitend waren. Die Richardsonschen Werte für a und b erfuhren durch diese Messungen eine weitgehende Korrektur, die Austrittsarbeit wird kleiner als bei Richardson (Bericht S. 308), die Elektronenkonzentrationen innerhalb des Metalls nehmen normale Werte an.

Immerhin war bei diesen Messungen hervorgetreten, daß die Gaseinflüsse eine beträchtliche Rolle spielen, und dieser Umstand veranlaßte wohl Fredenhagen nach Bekanntwerden der Haber-Justschen Erscheinung, die Versuche mit K und Na von neuem aufzunehmen[13]) (1912). Das Vakuum wurde durch gekühlte Holzkohle weiter verbessert und das Hauptgewicht auf Versuchsreihen von längerer Dauer unter möglichst konstanten äußeren Bedingungen gelegt. Überraschenderweise ergab sich, daß die Effekte jetzt bedeutend kleiner waren als bei den vorhergehenden Beobachtungen. Zudem schienen sie bei konstanter Temperatur mit der Dauer des Versuchs beständig abzunehmen. Z. B. fand Fredenhagen bei einem 19stündigen Versuch mit K in einem gut evakuierten und dann abgeschmolzenen Gefäß, daß die Aus-

schläge sowohl bei niedriger wie bei hoher Spannung beständig kleiner wurden, so daß schließlich bei 350° C kleinere Ströme erhalten wurden als anfangs bei 279° C. Wurde Wasserstoff zugelassen, so wurde bei geringen Spannungen der Effekt etwa verzehnfacht, durch Luft aber vertausendfacht. Fredenhagen schloß daraus, daß die bisher beobachteten Effekte an *K* und *Na* durch die Reaktion der in den Versuchsrohren noch vorhandenen und mit der Zeit abnehmenden Sauerstoffspuren veranlaßt und somit direkt als chemische Elektronenemission im Haber-Justschen Sinne zu deuten seien. Die Schwierigkeiten, die dieser Auffassung entgegenstanden (sofortige Reaktion alles im Rohr vorhandenen Sauerstoffs und Wasserdampfes mit dem heißen Alkalimetall), waren jedoch so groß, daß Fredenhagen selbst sie bald wieder fallen ließ und nunmehr den vorhandenen Wasserstoffresten eine ausschlaggebende Bedeutung zuschrieb. Dadurch, daß in den kälteren Teilen der Röhre allmählich immer mehr Wasserstoff von dem hinaufdestillierten Metall gebunden wird, sollte sich die langsame selbsttätige Abnahme des Effekts erklären. Es mußte jedoch an ganz besondere Wasserstoffverbindungen, etwa den dreiwertigen Thomsonschen Wasserstoff oder an Subhydrüre gedacht werden, da die Versuche von R. Pohl und P. Pringsheim[17]) ergeben hatten, daß gewöhnliche Wasserstoffverbindungen des Kaliums unwirksam sind. Neue Versuche[16]) (1914) von noch längerer Dauer als die bisherigen vermochten allerdings eine eindeutige Bestätigung dieser Annahmen nicht zu erbringen. So nahmen zwar in einem 30stündigen Versuch die von erhitztem Kalium ausgehenden Elektronenströme bei etwa 310° C 66 Stunden lang dauernd ein wenig ab, doch es zeigte sich dann wieder ein selbsttätiger neuer Anstieg. Daß durch die Entladung eines Induktoriums der Effekt stark herabgesetzt wird, läßt wohl auch verschiedene Deutungen zu. Allerdings zeigte es sich, daß Wasserstoff sich in seiner Wirkung von anderen Gasen, wie Helium und Stickstoff, die ausgesprochen neutral wirken, unterschied. Kleine Effekte (bei niedriger Temperatur) werden durch Wasserstoff verstärkt, während starke Ströme bei höheren Temperaturen geschwächt werden.

Jedenfalls sind aber die neueren Versuche über die Elektronenemission des erhitzten *K* und *Na* weit davon entfernt, eine einwandfreie Deutung im chemischen Sinn zuzulassen. Wir werden weiter unten diese Versuche von einem anderen Standpunkt aus noch einmal kurz zu berühren haben, der vielleicht die starke Wirkung von Gaseinflüssen auf den übergehenden Strom erklärlich erscheinen läßt, ohne

daß eine Veränderung der Elektronenemission des Metalls in Betracht gezogen zu werden braucht.

Beim Kalzium, das als unedles Metall neben Kalium und Natrium zur Prüfung der chemischen Emissionstheorie herangezogen wurde, sind die vorliegenden Untersuchungen wohl auch noch nicht ganz beweiskräftig. *Ca* wurde untersucht, indem man es durch thermische oder elektrische Erhitzung auf einer reinen Platinelektrode niederschlug, die dann elektrisch (Horton) oder auch thermisch (Fredenhagen) geheizt wurde. Auch flüssiges *Ca* als Bodenkörper wurde verwendet (Fredenhagen). Die ersten Untersuchungen über die Elektronenemission von *Ca* stammen von F. Horton[4]) (1907). Er fand, daß es bei *Ca* schwieriger als bei anderen Metallen ist, eine gute Übereinstimmung mit der Richardsonschen Formel zu erhalten. Die Austrittsarbeit scheint der aus *CaO* ungefähr gleich zu sein; die Sättigungsströme werden bald kleiner (Horton), bald größer als beim *CaO* gemessen[5]) (Fredenhagen). Die Fredenhagenschen Versuche (1913) beschäftigen sich besonders wieder mit der Elektronenabgabe im besten Vakuum und während langer Versuchsdauern. Es wird, wie bei *K* und *Na* eine deutliche Abnahme der Emission mit der Zeit festgestellt. Eine Sauerstoff- oder Wasserdampfbeladung der Elektrode, die sich beim Herausnehmen oder beim Durchdiffundieren von Gasen durch das erhitzte Versuchsrohr einstellt, bewirkt eine starke Vergrößerung des übergehenden Stromes, während das gebildete *CaO* selbst eine schwächere Emission zeigt als das metallische Kalzium.

§ 3. Verunreinigungen. Kohle.

Wie die chemische Reaktionstheorie, so ist auch die Annahme, daß bestimmte Verunreinigungen auf die Elektrizitätsabgabe glühender Körper einen wesentlichen Einfluß haben, zunächst nur auf die positive Ionisation angewandt worden. Nahe gelegt wurde diese Annahme durch genaue und umfangreiche Messungen O. W. Richardsons und seiner Schüler über die spezifische Ladung der aus *Pt* und *C* austretenden positiven Ionen. Es ergab sich nämlich bei den Messungen an diesen Substanzen[18]) (1908), die nach einer besonderen magnetischen Ablenkungsmethode ausgeführt wurden, daß in beiden Fällen die spezifische Ladung nahezu gleich war, nämlich 384 bei *Pt*, und 353 bei *C* in elektromagnetischem Maß. Das entspricht unter der Annahme einwertiger Ladung einem Atomgewicht von etwa 20,6 und 22,4. Die Untersuchungen an weiteren Metallen[19]) ergaben immer fast 25,3, so daß an einen in allen Fällen gemeinsamen Träger der positiven Ladung,

etwa das *Na*-Atom mit dem Atomgewicht 23,0 gedacht werden konnte. W. Wilson[20]) (1911) führt die positive „Aktivität" des *Pt* auf Spuren von Kohleverbindungen zurück, wobei das glühende Platin ionisierend auf den Kohlenstoff wirken soll. Indessen haben weitere Untersuchungen von Klemensiewicz[11]) (1911) wie schon erwähnt, ergeben, daß es sich bei der einigermaßen stationären Ionenabgabe der Metalle — der frisch geglühte Draht scheidet natürlich zunächst die verschiedensten Verunreinigungen aus — um gelöste Gase handelt. Bei den Untersuchungen an Metallsalzen, die zur weiteren Klärung der Frage durchgeführt wurden, ergab sich bald eine spezifische Verschiedenheit der positiven Ionen[21, 22, 23, 24]), so daß die anfänglich aufgestellte Hypothese, daß positiv geladene *CO*-Moleküle hier die Träger der positiven Elektrizität seien, fallen gelassen werden mußte. Es erwies sich, daß die Beobachtungen durchaus mit der Annahme im Einklang stehen, daß die positiven Ionen aus den einfach geladenen Metallatomen der betreffenden Salze bestehen; bei tieferen Temperaturen werden auch negative Reste emittiert. Allerdings ist der Einfluß des äußeren Gasdruckes auf diese Ionenabgabe noch nicht völlig aufgeklärt; Richardson[23]) nimmt an, daß es sich um eine vom äußeren Gasdruck abhängige Reaktion der betreffenden Salzdämpfe mit der Oberfläche des glühenden Metalls handelt, das als Unterlage dient. Auch besteht eine weitgehende Ähnlichkeit zwischen der Ionenabgabe der untersuchten Salze und der an frischen Metalldrähten.

Im Jahre 1912 nahmen nun I. Pring und S. Parker[25]) die Untersuchungen über die Elektronenemission der glühenden Kohle wieder auf und gelangten zu sehr merkwürdigen Ergebnissen. Einem dicken Kohledraht, der durch starke Ströme geheizt wurde, stand im Versuchsrohr in 4,8 cm Entfernung ein senkrecht zum Faden gestellter Graphitstift gegenüber. Wurde nun der Kohledraht genügend hoch erhitzt, so gingen anfangs zwar bei 40—60 Volt Ströme von 20—30 Ampere über. Allmählich aber verringerten sich diese Ströme bei konstanter Temperatur und es ergab sich ein Endzustand, in dem der übergehende Strom vom Druck des Restgases im Rohre abhängig und bei dem günstigsten Druck (0,1 mm) in einem Fall bei 200—230 Volt angelegter Spannung zehnmal kleiner, bei 0,001 mm 50mal kleiner als der von Richardson bei der gleichen Temperatur gemessene und auf gleiche Oberfläche bezogene Strom war. Besonders machte sich dieses „Versagen" der Kohle bei hohen Temperaturen bemerkbar; an Stelle der anfangs erhaltenen enormen Ströme gelang es bei einer Temperatursteigerung von 2000 auf 2250^0 abs. nur, den Elektronen-

strom von $8 \cdot 10^{-6}$ auf $16 \cdot 10^{-6}$ Amp./qcm zu steigern, bei einem Druck von 0,01 bis 0,02 mm *Hg*. Die Richardsonsche „logarithmische Gerade", die man gemäß Formel (1) erhält, wenn man $\log i - \frac{1}{2} \log T$ gegen $\frac{1}{T}$ aufträgt, hat bei tiefen Temperaturen im Endzustand zwar noch ungefähr die normale Steigung, wenn auch die Absolutwerte der Ströme bedeutend kleiner sind als bei Richardson; bei höheren Temperaturen biegt sie jedoch ganz deutlich um und scheint eine Erschöpfung der negativen Elektrizitätserzeugung bei höheren Temperaturen anzudeuten. Zugleich ergab eine Verbrennungsanalyse, daß der anfängliche Aschegehalt der Kohle, der 2,5 Proz. betrug (*Fe*, *Si* usw. nebst 0,2 Proz. gebundenem Wasserstoff), auf 0,1 Proz. gesunken war.

Es war natürlich, daß die beiden Forscher nach diesem Befunde die Ansicht vertraten, daß die früher von Richardson gemessenen starken Ströme ebenso wie die von ihnen beobachteten Anfangsströme nicht der Kohle selbst zuzuschreiben seien, sondern einer Reaktion der Kohle oder der darin enthaltenen Verunreinigungen mit den umgebenden Gasen.

Nur der Vollständigkeit halber seien schließlich noch zwei weitere Hypothesen erwähnt, die über den Mechanismus der Ionenemission bei hohen Temperaturen aufgestellt wurden. Man dachte bei der Elektronenabspaltung an eine einatomige chemische Reaktion nach Art des radioaktiven Zerfalls[11]); zwei französische Forscher endlich, G. Réboul und E. Grégoire de Bollemont[26]) suchten (1911) die positive Ionisation der erhitzten Metalle auf Reibungselektrisiererscheinungen zurückzuführen, veranlaßt durch die Explosionen der eingeschlossenen und stark erhitzten Gase, wobei ein Zerreißen der Oberflächenschichten stattfinden sollte. Später änderten sie diese Hypothese dahin ab, daß die Temperaturerhöhung und Zerteilung der Oberflächenschichten nur dazu dienen sollte, die Entfernung der bei der Reaktion freiwerdenden Ionen von den glühenden Drähten zu erleichtern.

§ 4.

Der reine Effekt. Wolfram. Verschiedene Fehlerquellen.

Nach den bisher mitgeteilten Beobachtungen, die vom Standpunkt der Richardsonschen Theorie zum Teil schwer verständlich waren, konnte es im Jahre 1913 in der Tat zweifelhaft erscheinen, ob eine Elektronenemission der Metalle bei hohen Temperaturen als reine Materialeigenschaft überhaupt existiert. Richardson[27]) sah sich des-

halb veranlaßt, durch bündige Versuche wenigstens in einem Fall darzutun, daß die Erscheinung mit der Entbindung von Gasen, chemischen Reaktionen usw. nichts zu tun habe.

Als Versuchsmetall wählte er diesmal Wolfram, dessen hoher Schmelzpunkt bekanntlich eine starke Erhitzung gestattet und damit für die Elektronenemission günstige Verhältnisse liefert. Zudem waren zu dieser Zeit die verschiedenen Eigenschaften des Wolframs und die besten Bedingungen zur Herstellung vorzüglicher Vakua beim Arbeiten mit Wolframfäden bereits durch die Untersuchungen von I. Langmuir und seinen Schülern, auf die wir weiter unten zurückkommen, aufs gründlichste durchforscht worden. Duktile Wolframfäden, etwa von der Stärke der gebräuchlichen Lampenfäden, wurden durch einen Kupferzylinder geführt, der in einem Hartglasrohr befestigt war. Alle Zuleitungen waren eingeschmolzen. Das ganze Rohr wurde während längerer Zeit auf 560° C erhitzt und der Wolframfaden dabei geglüht, so daß beim Erkalten der Gasdruck im Rohr nur noch von der Größenordnung 10^{-6} mm war. Nun ließ Richardson Elektronenströme von gemessener Stärke während gemessener Zeiten durch das Rohr fließen und stellte die Änderungen des Gasdrucks und die mit dem Versuch verbundene Gewichtsabnahme des Wolframs fest. Er fand auf diese Weise, daß das Verhältnis der übergegangenen Elektronen zu den aus dem Faden frei gewordenen Gasmolekülen sich zwischen $5 \cdot 10^6$ und $3 \cdot 10^8$ bewegte, so daß damit der Gedanke, die Elektronenemission könnte mit der Gasentbindung im Zusammenhang stehen, gründlich widerlegt war. Ferner wurde bei einem anderen Versuch die Zahl der pro Zeiteinheit auf den Draht aufprallenden Gasmoleküle geschätzt und mit der Elektronenemission verglichen; auf einen Molekülstoß kamen etwa $4{,}5 \cdot 10^3$ Elektronen. Damit war auch die Annahme der Elektronenentbindung durch Reaktion des Metalls mit dem äußeren Gas widerlegt. Der Verbrauch des Wolframfadens ergab sich bei einem weiteren Versuch so klein, daß die Masse der ausgesandten Elektronen unter Umständen die der verdampften Wolframmoleküle übertraf. Damit war auch die Zerfallstheorie ausgeschaltet. Schließlich zeigte die gänzliche Wirkungslosigkeit starker Kühlung oder der Zulassung von Quecksilberdämpfen, daß nicht ein kondensierbares Gas, das in größerer Menge im Rohr vorhanden sein konnte, den Effekt verursachte.

Ein Einwand konnte jedoch noch erhoben werden. K. Fredenhagen[5] (1914), der durch die bereits erwähnten Versuche mit *K*, *Na* und *Ca* besonders skeptisch geworden war, hob hervor, daß wie

bei den Oxyden, so auch beim Wolfram eine äußerlich nahezu unmerkliche, sich selbst regenerierende chemische Ursache für die Elektronenerzeugung in Betracht kommen könne. Nur wenn nach den verschiedenartigsten Verfahren hergestellte reinste Wolframdrähte im höchsten Vakuum durchweg zu denselben Emissionswerten führten und diese Werte bei beliebig langer Versuchsdauer ungeändert beibehielten, sei der Schluß zulässig, daß es sich um einen rein thermischen Effekt handle. Diese von Fredenhagen geforderten Beweise sind nun wohl durch die Versuche von I. Langmuir und seinen Mitarbeitern[6, 7, 8]) (1913/14) erbracht worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind folgende:

Wird ein eigentümlicher Effekt, den wir weiter unten als „Raumladungseffekt“ zu studieren haben werden, vermieden, so nähern sich mit zunehmendem Vakuum die Ströme, die pro Oberflächeneinheit von reinen Wolframdrähten erhalten werden, gleichgültig nach welchem Verfahren sie hergestellt wurden, einem und demselben Grenzwert, der nur von der Temperatur, nicht mehr vom Gasdruck abhängt. Die Temperaturabhängigkeit dieser Grenzemissionen wird von den niedrigsten bis zu den höchsten Temperaturen mit jeder erreichbaren Genauigkeit durch die Richardsonsche Formel wiedergegeben. Im höchsten Vakuum zeigt die Elektronenemission selbst nach Hunderten von Stunden keinen Ermüdungseffekt. Die Konstante b der Richardsonschen Formel hat dann für Wolfram den Wert 52500, die Konstante a den Wert $2{,}36 \cdot 10^7$.

Fast noch wichtiger als der hierdurch wenigstens in einem Fall erbrachte Beweis, daß eine rein thermische Elektronenemission der glühenden Metalle existiert, ist bei den Langmuirschen Versuchen die zugleich mit der Darstellung des reinen Effekts gegebene Möglichkeit, den Einfluß einer großen Zahl von Störungen einzeln zu untersuchen, die früher nicht recht zu trennen gewesen waren und die Versuche über Elektronenemission sehr erschwert hat. Gehen wir kurz die verschiedenen Störungen hindurch, die in Betracht kommen.

Zunächst handelt es sich um eine Erscheinung, die im reinsten Vakuum auftritt, gerade dann, wenn alle anderen Störungen beseitigt sind. Es ist dies der „Raumladungseffekt“, dessen Gesetzmäßigkeiten wir in § 14 zu besprechen haben werden. Dieser Effekt wird durch die elektrostatischen Kraftwirkungen der vom Glühdraht zur Auffangelektrode fliegenden Elektronen veranlaßt; zur quantitativen Schätzung diene vorläufig die Angabe, daß zwischen unendlich ausgedehnten ebenen Elektroden infolge dieses Effekts der in Ampere gemessene Strom pro

Flächeneinheit bei 1 cm Entfernung nicht über das ungefähr 10^{-5}fache von $V^{3/2}$ wachsen kann, wenn V die zwischen den Elektroden herrschende Spannung in Volt bezeichnet. In anderen Fällen, besonders wenn die Anode sehr klein gewählt ist, oder der durch das äußere Feld hervorgerufene Potentialgradient an der Kathode aus irgendwelchen anderen Gründen bedeutend kleiner ist als der durchschnittliche Gradient zwischen Anode und Kathode, kann sich diese Wirkung beträchtlich erhöhen, so daß in extremen Fällen selbst bei beträchtlichen Spannungen und bei noch so großer primärer Emission nicht größere Ströme als 10^{-6} bis 10^{-8} Ampere übergehen.

Ebenso störend kann eine andere Erscheinung wirken, die ebenfalls durch den streng unipolaren Charakter der Entladung bedingt ist, verbunden mit der Anfangsgeschwindigkeit der aus den Glühdrähten austretenden Elektronen. Sie besteht darin, daß alle isolierten Teile der Apparatur in der Umgebung des heißen Metalls durch die infolge ihrer Anfangsgeschwindigkeit das Vakuum durchfliegenden oder durch angelegte Felder beschleunigten Elektronen so lange negativ aufgeladen werden, bis die auf ihnen angesammelte Ladung hinreicht, um das Auftreffen weiterer Elektronen zu verhindern. Da nun nach den Untersuchungen von Richardson u. a. unter den emittierten Elektronen auch solche mit beliebig hohen Anfangsgeschwindigkeiten, wenn auch in kleiner Zahl, vorhanden sind, so wird der negativen Aufladung der isolierten Teile nur durch die Unvollkommenheit der Isolation eine Grenze gesetzt (gewöhnlich zwischen 0,5 und 2 Volt), und zwar gilt dies sowohl für die der Kathode benachbarten Glaswände (Langmuir) als auch für alle in die Strombahn eingeschalteten isolierten Sonden, wie z. B. neuere (unveröffentlichte) Versuche von A. Wehnelt gezeigt haben. Die elektrometrische Potentialmessung durch eingeführte Sonden ist deshalb bei unipolaren Strömen im höchsten Vakuum unzulässig und irreführend.

Dies alles bezieht sich auf einen Entladungsraum, der von positiven Ionen praktisch vollkommen frei ist. Die geringsten, auf andere Weise kaum nachweisbaren Mengen positiver Teilchen genügen jedoch, wie die Versuche von Langmuir und seinen Mitarbeitern an Wolfram, sowie die Versuche von W. Schottky an Wolfram und Kohle bei niedrigen Potentialen gezeigt haben, um die Raumladungswirkung (und Glasaufladung) stark herabzusetzen. Erklärlich wird diese starke Wirkung, wenn man bedenkt, daß jedes positive Ion infolge seiner weit größeren Masse und geringeren Geschwindigkeit viel länger im Entladungsraum verweilen wird als ein Elektron (Verhältnis etwa 1:100).

Dazu können noch geometrische Besonderheiten der Anordnung kommen[28]).

Durch die geringsten Mengen positiver Ionen werden sich also die vorher durch den Raumladungs- und Glaswandeffekt sehr beschränkten Ströme um ein Vielfaches verstärken können und man wird den Eindruck haben, daß infolge einer Ursache, die in Wirklichkeit nur die positive Ionisation ein wenig vermehrt hat, ein äußerst starkes Anwachsen der negativen Elektronenemission stattgefunden hat. Umgekehrt wird die allmähliche Beseitigung der positiven Ionen bei der selbsttätigen oder künstlich herbeigeführten Verbesserung des Vakuums den Eindruck hervorrufen, als ob die Elektronenemission abnähme. Als Quelle positiver Ionisation kommen bei den Versuchen über Elektronenemission drei Ursachen in Betracht[8, 28]): bei niedrigen Potentialen hauptsächlich die Abgabe positiver Teilchen durch das erhitzte Metall, oberhalb der Ionisierungsspannung der Gase das Auftreten von Gasionen durch Elektronenstoß, und bei hohen Spannungen auch eine Erzeugung von positiven Ionen an der Anode.

Es ist anzunehmen, daß die beschriebenen Versuche von Pring und Parker durch diese Störungseffekte ihre natürliche Erklärung finden, ohne daß ein „Versagen" der primären Elektronenemission bei der Kohle angenommen zu werden braucht[6, 7]). In der Tat ist dort der Abstand der Anode vom Kohlefaden relativ groß, die Anode klein und die Glaswände befinden sich nahe an der Anode.

Auch bei den Fredenhagenschen Versuchen sind die Bedingungen für das Auftreten des Raumladungs- und Glaswandeffekts günstig. Die Anode besteht dort meistens aus einer Platinplatte, die erheblich kleiner ist als der Durchmesser der Versuchsrohre, und die sich in einer Entfernung von der Kathode befindet, die mehrfach größer ist als dieser Durchmesser. Die Aufladung der Glaswände kann nicht sehr beträchtlich sein, da das Glas bei den benutzten Temperaturen schon recht gut leitet; immerhin wirken aber dann die Glaswände als elektrostatischer Schutz für die auf dem Grunde des Gefäßes angebrachte Kathode, so daß die meisten Kraftlinien direkt von der Anode zu der benachbarten Glaswand übergehen werden, ohne wesentlich bis auf den Boden der Röhre hinabzudringen. Dadurch ist natürlich ein extrem geringer Potentialgradient an der Kathode bedingt. Bei einem anderen Versuch sind in ein Porzellanrohr eingehängte Drähte als Elektroden verwendet; auch hier kann ein Raumladungs- und Gefäßwandeffekt auftreten. Natürlich läßt sich nicht sagen, ob alle von Fredenhagen beobachteten anomalen Effekte auf diese Weise ihre Erklärung finden;

doch wäre es jedenfalls wünschenswert, wenn diese wichtigen Versuche unter Bedingungen, die jede derartige Störung ausschließen, wiederholt würden.

Im allgemeinen wenig beachtet wurde ferner noch eine andere Ursache, die das Übertreten der vom Metall emittierten Teilchen zur Anode verhindern kann. Bei elektrischer Heizung des geglühten Drahtes wirkt das magnetische Feld des Stromes auf die austretenden Elektronen in der Weise, daß es ihre Bahn nach der emittierenden Metalloberfläche zurückzukrümmen sucht. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß unter normalen Verhältnissen der mittlere Krümmungsradius dieser Bahn von der Größenordnung des Drahtradius ist; es können also ziemlich starke äußere Felder notwendig sein, um ein Elektron aus dieser Anziehungszone zu entfernen.

Scharf zu unterscheiden von den bisher besprochenen sekundären Einflüssen, die bei konstanter Emission nur die Anzahl der zur Anode gelangenden Teilchen verändern, ist der primäre Effekt von Gasen, Wasserdampf usw. auf die Emission selbst, d. i. die Anzahl der aus der Oberfläche des Metalls ursprünglich austretenden Elektronen. Bei den früher angestellten Versuchen fällt es schwer, diese Wirkungen hinterher von den sekundären Störungen zu trennen; deshalb ist wohl das von Langmuir untersuchte Wolfram gegenwärtig das einzige Metall, wo sich einwandfreie Angaben machen lassen. Es würde zu weit führen, den Einfluß der verschiedenen Gase und Dämpfe auf die Emission einzeln zu besprechen, da es sich hierbei ja um Materialeigenschaften und zum Teil um chemische Prozesse handelt, die bei jedem Metall verschieden sein können. Es sei nur erwähnt, daß von Langmuir durchweg eine Verminderung der Emission durch eingelassene Gase festgestellt wurde, und zwar war diese Wirkung besonders stark bei den elektronegativen Gasen und Wasserdampf, so daß ein Sauerstoffdruck von 10^{-6} mm Hg noch einen deutlichen herabmindernden Einfluß auf die Elektronenemission hatte. Bei niedrigen Temperaturen war dieser Einfluß stärker als bei hohen. Langmuir denkt deshalb an eine sich bildende Oberflächenschicht, deren Stärke selbst durch das chemische Massenwirkungsgesetz bestimmt wird.

Daß die Untersuchung der Emission bei höheren Gasdrucken durch die auftretende Stoßionisation sehr erschwert wird, ist von den früheren Autoren bereits hervorgehoben und soweit als möglich berücksichtigt worden; doch wird eine rationelle Erklärung vieler früher beobachteten Erscheinungen sich erst mit Hilfe der neueren Erfahrungen über die Ionisierungsspannung der verschiedenen Gase, über ihre

„elastischen" oder „unelastischen" Eigenschaften und die freien Weglängen der Elektronen darin durchführen lassen.

§ 5. Weitere Metalle. Metalloxyde.

An einigen weiteren Metalldrähten sind von japanischen Gelehrten[30]) Messungen angestellt worden. Einigermaßen zuverlässige Angaben haben wir wohl nur noch über Tantal und Molybdän, die von Langmuir[6]) (1913) untersucht worden sind. Auch diese Metalle geben im Vakuum vom Gasdruck unabhängige Emissionswerte und genügen der Richardsonschen Formel.

Die Elektronenemission der glühenden Metalloxyde, die von A. Wehnelt entdeckt wurde, war zur Zeit des Richardsonschen Berichtes in einigen wichtigen Punkten noch wenig durchforscht. So mußte Richardson noch die Frage offen lassen, ob es sich nicht vielleicht nur um eine sekundäre Wirkung auf die glühenden Metalldrähte handelte, die als Unterlage für die Oxydschichten dienten; es wurde dabei an eine Verminderung der Austrittsarbeit wie durch gelösten Wasserstoff gedacht. Dieser Punkt wurde durch eine gründliche Arbeit F. Deiningers[31]) aufgeklärt (1908). Er spannte verschiedene Metall- und Kohledrähte in einen metallischen Zylinder und maß deren Eigenemission. Dann trug er auf die Drähte die verschiedenen Oxyde auf und maß wieder die Emission. Sie ergab sich als spezifische Eigenschaft des Oxyds, unabhängig vom Material der zur Heizung und Stromzuleitung dienenden Drähte. Damit war erwiesen, daß das Oxyd selbst emittiert, nicht die verwendeten Drähte.

Die ausführliche Untersuchung einer großen Zahl von Metalloxyden verdanken wir F. Jentzsch[32]), einem Schüler Wehnelts (1908). Er untersuchte Oxyde der Erdalkalimetalle, der Eisenreihe, von *Cd* und *Cu*, und eine Anzahl von seltenen Erden; die Emission dieser Substanzen konnte durchweg durch die Richardsonsche Formel gut dargestellt, die Konstanten bestimmt werden. Wir kommen im § 7 kurz auf diese Messungen zurück.

Ein neues Element kam in die Geschichte der Oxydemission durch die bereits diskutierte, in erster Linie für die Metalloxyde aufgestellte chemische Reaktionshypothese K. Fredenhagens. Fredenhagen machte (1912) einen zunächst sehr frappanten Versuch[14]). Nachdem er die Elektronenemission eines elektrisch geheizten Nickeldrahtes, der mit *CaO* überzogen war, untersucht hatte, erhitzte er das aus Quarz bestehende Versuchsrohr von außen auf dieselbe Temperatur und fand nur einen 100mal kleineren Elektronenstrom. Er glaubte daraus

schließen zu können, daß die elektrische Heizung für den Vorgang wesentlich sei, und daß es sich um eine elektrolytische Zersetzung des Metalloxyds handle. Bei der spontanen Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte sollten dann analog dem von Haber und Just beobachteten Effekt die Elektronen abgespalten werden. Allein es erwies sich, daß bei diesem Versuch die Verschiedenheit der Elektronenströme an anderen, zufälligen, Ursachen gelegen hatte [5]); wurde eine Heizmethode gewählt, bei der das Rohr kalt blieb (Bogenlampe und Hohlspiegel), so waren die Effekte dieselben wie bei elektrischer Heizung. Fredenhagen änderte daraufhin seine Theorie in folgender Weise ab: nicht der elektrische Heizstrom, sondern der quer durch die Oxydschicht hindurchtretende Strom, der die an das Vakuum abgegebene Ladung nachzuliefern hat, bewirkt die elektrolytische Zersetzung der Schicht, die für die Elektronenemission in der geschilderten Art maßgebend ist. Er glaubte diese Theorie durch eine große Zahl experimenteller Tatsachen stützen zu können [5]); doch wurde die Mehrzahl seiner Argumente durch eine Publikation [34]) von A. Wehnelt und E. Liebreich (1914) widerlegt, die das zeitliche Verhalten einer CaO-Elektrode bei verschiedener Belastung zugleich mit dem Abkühlungseffekt beim Elektronenaustritt (§ 13) ausführlich untersucht hatten [33, 34]). So konnte z. B. für die von Fredenhagen herangezogenen Ermüdungserscheinungen der Wehneltkathode in der spontanen Wasserstoffabgabe des Oxyds eine Erklärung gefunden werden, die zu Stoßionisation und Zerstäubungserscheinungen durch aufprallende Wasserstoffionen Veranlassung gibt. Ferner weist Wehnelt darauf hin, daß die bereits von vielen Forschern [35]) experimentell belegte Behauptung, daß die Stromleitung der Metalloxyde eine metallische ist, durch neuere Versuche A. Weißenbergers [36]) bestätigt sei, der vergebens nach einem elektrolytischen Polarisationseffekt bei stromdurchflossenen und dann plötzlich mit dem Elektrometer verbundenen Stiften aus glühender Nernst- und Auermasse gesucht hatte.

Überblicken wir noch einmal die bisher besprochenen Ergebnisse, so werden wir die Existenz einer rein thermischen Elektronenemission bei einigen Metallen als sicher erwiesen, bei den übrigen, sowie den Metalloxyden als nicht widerlegt anzusehen haben. Daß dieselben Stoffe, die bei Temperatursteigerung leicht Elektronen emittieren, auch lichtelektrischer Elektronenauslösung besonders zugänglich sind und bei chemischen Reaktionen leicht Elektronen abspalten, werden wir nicht durch eine Wesenseinheit der drei Arten von Elektronenemission zu erklären brauchen, sondern es wird die Annahme genügen, daß es

sich in allen drei Fällen um dieselbe Gattung von Elektronen handelt, die durch äußere Einflüsse, gleichviel welcher Natur, leicht abgespalten werden. Natürlich ist die Leichtigkeit der Elektronenabgabe aus einem zusammenhängenden Komplex von Materie zu unterscheiden von der eines einzelnen Gasmoleküls und erst recht von der chemischen Aktivität der Substanz, die ja noch von den individuellen Eigenschaften des positiven Restes abhängt.

Die Versuche über Elektronenemission sind bisher auf solche Körper beschränkt*) geblieben, die bei den Temperaturen, wo die Emission wirksam wird, noch nicht merklich verdampfen oder zerfallen und die außerdem ein gewisses Leitvermögen besitzen. Es ist jedoch kein Grund vorhanden, zwischen diesen Eigenschaften der untersuchten Körper und ihrem Elektronenemissionsvermögen einen strikten Zusammenhang zu vermuten; es ist deshalb die Möglichkeit zuzulassen, daß die Elektronenabgabe infolge thermischer Agitation eine ganz allgemeine Eigenschaft der Materie ist.

II. Teil.

Der Elektronendampfdruck und die Elektronentheorie der Metalle.

§ 6. Die Theorien von Debye, Baedeker, Richardson und Bohr. Voraussetzungen und Methoden.

Wir haben im vorhergehenden die Elektronenemission in einigen Fällen als sicher erwiesene Temperatureigenschaft des reinen Materials kennen gelernt. Dadurch rechtfertigt sich ein etwas genaueres Eingehen auf die reiche und vielseitige Entwicklung, die das Elektronenemissionsproblem in theoretischer Hinsicht in der Berichtszeit durchgemacht hat; eine Entwicklung, die sich durchweg auf dem Boden einer rein thermischen Auffassung des Vorgangs vollzogen hat.

Am Anfang dieser Entwicklung steht einerseits die gaskinetische Betrachtungsweise, die die Elektronen im Innern des Metalls als Gas von wohl definiertem Druck auffaßt; aus der Annahme, daß jedes Elektron beim Austritt aus dem Metall eine bestimmte, höchstens von

*) Qualitative Versuche über die Elektrizitätsabgabe der verschiedensten Substanzen während ihrer Verdampfung oder Zersetzung sind neuerdings von G. Kaye und W. Higgins (Proc. Roy. Soc. A, **90**, 430, 1914) angestellt worden. Es ergaben sich sehr starke, meist negative Ströme, zu deren Entstehung natürlich verschiedene Ursachen zusammenwirken können.

der Temperatur abhängige Arbeit w zu leisten hat, ergibt sich im thermischen Gleichgewicht für die Zahl n pro Volumeinheit der Elektronen außerhalb des Metalls die Beziehung

$$n = \nu \cdot e^{-\frac{w}{KT}}, \tag{2}$$

wobei ν die Zahl der freien Elektronen im Metall pro Volumeinheit des von ihnen eingenommenen Raumes, K die elementare Gaskonstante, bezogen auf ein Teilchen eines einatomigen Gases, und T die absolute Temperatur bedeutet.

Andererseits zeigte H. A. Wilson, daß man zu der aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung folgenden Formel gelangt:

$$n = A \cdot e^{\int_0^T \frac{W}{KT^2} dT}, \tag{3}$$

wenn man keine weiteren Voraussetzungen macht, als daß das Elektronengas im Außenraum in thermodynamischem Gleichgewicht ist mit einer (durch das Metall dargestellten) festen Phase; W bedeutet hierbei die latente Verdampfungswärme bei Verdampfung eines Elektrons aus dem isolierten Metall, A eine Konstante.

Zwischen der äußeren Elektronendichte n und den gemessenen Sättigungsströmen besteht, falls für die Geschwindigkeiten der austretenden Elektronen das Maxwellsche Verteilungsgesetz gilt, nach Richardson die Beziehung

$$i = n\varepsilon \sqrt{T} (K/2\pi\mu)^{1/2} \tag{4}$$

(μ Masse des Elektrons), woraus in Verbindung mit (2) die Richardsonsche Sättigungsformel

$$i = \nu\varepsilon (K/2\pi\mu)^{1/2} \sqrt{T} e^{-\frac{w}{KT}} \tag{5}$$

folgt, die bei Temperaturunabhängigkeit von ν und w in (1) übergeht.

Im thermischen Gleichgewicht ist der „Elektronendampfdruck" p im Außenraum gegeben durch

$$p = KnT. \tag{6}$$

Die weitere Entwicklung sucht nun einerseits die gaskinetische Betrachtungsweise zu verfeinern, andererseits auf möglichst allgemeiner Grundlage Beziehungen abzuleiten zwischen den aus Sättigungsstrommessungen zu bestimmenden Größen n, p, w oder W einerseits und anderen thermo- und kontaktelektrischen Größen andererseits. Wichtig ist hier zunächst eine auf den Grundlagen der Gibbsschen statistischen Mechanik aufgebaute Arbeit von P. Debye[37] (1910). Das dort betrachtete System besteht aus den freien und gebundenen Elektronen

innerhalb und außerhalb des Metalls; die potentielle Energie jedes einzelnen Elektrons ist durch seine Lage relativ zu den Metallatomen gegeben, und der Anziehung auf die Elektronen bei der Annäherung an das Metallatom wird in erster Annäherung dadurch Rechnung getragen, daß um die Atome herum eine Kugelschicht angenommen wird, in der die Energie um einen konstanten Betrag ΔU kleiner ist als außerhalb. Das Unendlichwerden der Energie an der inneren Kugelfläche stellt die Undurchdringlichkeit des Atomkerns dar. Beim Austritt aus dem Metall wird die Arbeit w geleistet. Für die Verteilungsdichte der Teilchen im Phasenraum ihrer Koordinaten und Impulse ergibt sich unter Zugrundelegung des Hamiltonschen Prinzips eine allgemeine Darstellung, die gestattet, bei gegebener und im ganzen System konstanter Temperatur den Bruchteil der freien und gebundenen Elektronen zu berechnen; sie gestattet auch die Dichte der Elektronen im Vakuum außerhalb des Metalls anzugeben und erlaubt einen Schluß auf die elektrische Potentialdifferenz, die im Vakuum zwischen zwei gleich temperierten verschiedenartigen Metallen herrschen muß. So ist Debye der Erste, der die interessante Beziehung (10) zwischen Elektronendissoziationsgleichgewicht, Austrittsarbeit und Voltadifferenz ableitet, auf die wir im folgenden Paragraphen zu sprechen kommen.

Ein Nachteil der an sich sehr geschlossenen und durchsichtigen Debyeschen Theorie ist die Einführung schwer kontrollierbarer Annahmen über die Vorgänge im Metallinnern. Der Wunsch, derartige Annahmen ganz zu vermeiden, war bei den von K. Baedeker und F. Krüger (1910/11) aufgestellten Elektronendampfdrucktheorien maßgebend, die sich in der Tat durch große Einfachheit der Formeln und weitgehende Verknüpfung der thermoelektrischen Vorgänge mit Glühemissionserscheinungen auszeichnen. Der Baedekerschen Theorie[38, 39]) liegt folgender Gedanke zugrunde. Ist, wie es nach den bisherigen Messungen den Anschein hat, der Kreislauf einer Elektrizitätsmenge in einem Thermokreis ein von der Wärmeleitung zu trennender reversibler Vorgang, so muß es möglich sein, die Thermokraft aus der maximalen Arbeit zu berechnen, die bei einem Prozeß geleistet wird, bei dem die gleiche Wärmemenge von der höheren auf die tiefere Temperatur gebracht wird. Baedeker nahm nun an, daß dies bei folgendem Prozeß der Fall ist: aus dem Metall 1 wird bei der Temperatur T eine bestimmte Menge Elektronendampfes abdestilliert und dann sukzessive auf reversiblem Wege auf die Drucke und Temperaturen gebracht, die dem Elektronendampfdruck des Metalles 1 bei $T + dT$, des Metalles 2 bei $T + dT$, des Metalles 2 bei T und wieder-

um des Metalles 1 bei der Temperatur T entsprechen. Schließlich wird das Elektronengas wieder kondensiert und so der Kreisprozeß geschlossen. Da die hierbei geleistete Arbeit $\ln\frac{p_1}{p_2}$ proportional ist, glaubte Baedeker die Thermokraft ebenfalls durch den Temperaturverlauf des Elektronendampfdruckes bestimmt, was auf bestimmte Zusammenhänge zwischen der Thermokraft und der Konzentration von Metallegierungen führte.

Indessen F. Krüger[40,41]), der verwandte Gedankengänge verfolgt hatte, wies darauf hin, daß die Wärmeverhältnisse des Baedekerschen Prozesses denen in einem Thermokreis nicht vollkommen entsprechen: durchlaufen die Elektronen den metallischen Kreis selbst an Stelle des äußeren Dampfdruckkreises, so ist die Wärmemenge, die von $T + dT$ auf die Temperatur T gebracht wird, um einen Betrag größer, der sich, unter der Annahme der Gasgesetze für die Elektronen im Metallinnern, als „Übergangswärme" an der Lötstelle deuten läßt. Die von Krüger selbst aufgestellte Theorie schließt sich der Stark-Koenigsbergerschen Dissoziationstheorie[42,35]) an und basiert auf folgenden Annahmen[41]): man kann sich die Verdampfung der Elektronen aus dem Innern des Metalls heraus in zwei Etappen vollzogen denken. Zunächst gelangen die Elektronen vom gebundenen Zustand in den freien Zustand innerhalb des Metalls, der als idealer Gaszustand gedacht ist (Dissoziationswärme d). Erst bei der zweiten Phase der Verdampfung gelangen sie in den Außenraum. Hierbei wird die Austrittswärme w verbraucht. Sowohl für den inneren wie für den äußeren Elektronendampfdruck gilt die Clausius-Clapeyronsche Gleichung (3), nur daß einmal d, das andere Mal $d + w$ für die Dissoziationswärme zu setzen ist. Die elektromotorische Kraft in der Berührungsfläche der Metalle wird berechnet aus der Annahme, daß die Voltadifferenz zwischen den reinen Metallen im Vakuum verschwindet. Aus diesen Annahmen ergeben sich die elektromotorischen Kräfte an der Berührungsstelle der Metalle und im Temperaturgefälle in eindeutiger Weise; durch Summierung der verschiedenen Anteile ergibt sich die gesamte Thermokraft, für die die Kelvinsche Gleichung erfüllt ist. Trotz dieser Übereinstimmung mit der thermodynamischen Forderung scheint die Krügersche Theorie, obwohl sie sicher einen richtigen Kern hat, nicht von Widersprüchen frei zu sein. Wir kommen in § 8 darauf zurück.

Es bleibt noch übrig, den Ausbau der Theorie durch Richardson selbst (1913) kurz zu kennzeichnen. Auch bei Richardsons neuen

Überlegungen ist wenigstens zunächst[43]) der Zustand der freien Elektronen im Metallinnern noch durch die Anzahl in der Volumeinheit und ein gleichmäßiges Potential, auf dem sie sich befinden, bestimmt. Die Konsequenzen, die sich aus diesen Annahmen für die thermoelektrischen Erscheinungen unter Voraussetzung der Reversibilität gewisser Kreisprozesse ergeben, sind im wesentlichen von J. J. Thomson gezogen worden; Richardson fügt zu diesen Beziehungen noch eine neue Dampfdruckformel hinzu, die als eine Verbesserung der Beziehung (2) aufgefaßt werden kann, insofern sie die unbekannte Konzentration der freien Elektronen nicht mehr enthält. Die Kombination dieser Beziehungen mit der Wilsonschen Formel führt (infolge der unzulässigen Gleichsetzung zweier Größen) zu Aussagen über die Thomsonwärme oder die Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Temperatur, die der Kritik nicht standhalten.

Eine Durcharbeitung der Theorie findet noch nach zwei Richtungen hin statt. Einmal werden einige formale Betrachtungen für den Fall, daß die freien Elektronen im Metallinnern sich nicht auf einheitlichem Potential befinden, verallgemeinert[44]); ferner gibt eine auf Grund seiner eigenen Theorie[45]) vorgenommene Ausstellung N. Bohrs[46]) den Anlaß, zwischen der bei stationärem Strom beobachteten Austritts- und Thomsonwärme und den entsprechenden Größen im thermischen Gleichgewicht eine scharfe Unterscheidung einzuführen[46]).

§ 7. Voltadifferenz und Peltierwärme.

Aus den statistischen Theorien von Boltzmann, Gibbs, Jeans, Debye u. a. folgt, daß für ein System gleichartiger Teilchen, die dem Hamiltonschen Prinzip gehorchen, und deren potentielle Energie nur von der Lage abhängt, im Wärmegleichgewicht die Beziehung gilt

$$\frac{n'}{n} = e^{-\frac{\Delta U}{KT}}. \tag{7}$$

Hierbei bedeutet n' und n die Konzentration der Teilchen in der Umgebung der Punkte P' und P, ΔU den potentiellen Energieunterschied zwischen P' und P und K die elementare Gaskonstante.

Wir betrachten nun zwei Metalle 1 und 2, die sich im Vakuum im Wärmegleichgewicht befinden. Ob sie sich berühren oder nicht, darauf kommt es nicht an. Dann wird, falls eine thermische Elektronenemission existiert, über jedem Metall ein gewisser Elektronendampfdruck herrschen, der, von sekundären Gliedern abgesehen, durch die Temperatur eindeutig bestimmt ist. Seien n_1 und n_2 die Elektronen-

konzentrationen über den Metallen 1 und 2, V_1 und V_2 die an den Oberflächen herrschenden elektrostatischen Potentiale, so folgt aus Formel (7):

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{\frac{\varepsilon(V_2 - V_1)}{KT}}.$$

ε bedeutet hierbei den absoluten Betrag der Elementarladung des Elektrons, $V_2 - V_1$ ist offenbar nichts anderes als die Voltadifferenz Φ, die zwischen den Metallen im Vakuum herrscht. Es ist also

$$\Phi = \frac{KT}{\varepsilon} \ln \frac{n_2}{n_1}. \tag{8}$$

Da bei den verhältnismäßig geringen Elektronendichten im Vakuum mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, daß die Elektronen hier dem Hamiltonschen Prinzip, speziell den idealen Gasgesetzen gehorchen, so beansprucht diese Gleichung, die im übrigen nur den rein thermischen Charakter der Elektronenemission voraussetzt, einen großen Grad von Zuverlässigkeit. Ihre experimentelle Verifizierung begegnet gewissen Schwierigkeiten; denn wenn man auch annimmt, daß n_2 und n_1 aus den Sättigungsströmen exakt bestimmt werden können, so wird es doch nicht leicht sein, die Voltadifferenz bei den Emissionstemperaturen leidlich genau zu ermitteln.

Sind, wie die klassische Elektronentheorie annimmt, im Innern der Metalle Gebiete merklich konstanten Potentials vorhanden, innerhalb deren sich die Elektronen frei bewegen können, und wird von Quanteneffekten abgesehen, so läßt sich auch auf die Konzentration ν der freien Elektronen in diesen Gebieten die Formel (7) anwenden. Ist w der potentielle Energieunterschied, den die aus dem Metall ausgetretenen Elektronen gegenüber den freien Elektronen besitzen, so gilt für das Metall 1 gemäß (2):

$$KT \ln \frac{n_1}{\nu_1} = - w_1$$

für 2:

$$KT \ln \frac{n_2}{\nu_2} = - w_2. \tag{9}$$

Die Kombination von (8) und (9) führt auf eine Beziehung zwischen Voltaeffekt, innerer Elektronenkonzentration und Austrittsarbeit:

$$\Phi = \frac{KT}{\varepsilon} \ln \frac{\nu_2}{\nu_1} - \frac{w_2 - w_1}{\varepsilon}. \tag{10}$$

Diese Beziehung ist zuerst von Debye abgeleitet worden. $-KT \ln \frac{\nu_2}{\nu_1}$ bedeutet, wie sich durch Umkehr der Beziehung (7) ergibt, den po-

tentiellen Energieunterschied der freien Elektronen im Metall 2 gegenüber denen im Metall 1, den wir mit q bezeichnen:

$$q = -KT \ln \frac{\nu_2}{\nu_1}.$$

Setzen wir weiter voraus, daß sich bei einer stationären elektrischen Strömung die Leitungselektronen in den Metallen 1 und 2 auf dem eben definierten Potential der freien Elektronen befinden und in beiden Metallen dieselbe Bewegungsenergie besitzen, so ergibt sich, daß $-\frac{q}{\varepsilon}$ der elektromotorischen Kraft E von 2 gegen 1 an der Berührungsstelle von 1 und 2 gleichzusetzen ist und zugleich mit der auf die Elektrizitätseinheit bezogenen Peltierwärme P zu identifizieren ist, die wir positiv rechnen, wenn bei der Stromrichtung 1—2 Wärme entwickelt wird.

$$P = \varepsilon = -\frac{q}{\varepsilon} = \frac{KT}{\varepsilon} \ln \frac{\nu_2}{\nu_1}. \tag{11}$$

Mag nun diese Beziehung streng richtig sein oder nicht, jedenfalls wird sie einen quantitativen Anhalt für die Größe des ersten Gliedes rechter Hand der Gleichung (10) geben. Und es ergibt sich, wenn man andererseits w_1 und w_2 in erster Annäherung mit den aus den Sättigungsströmen bestimmten Austrittsarbeiten identifiziert, daß P gegen $\frac{w}{\varepsilon}$ sowie gegen die bei verschiedenen Metallen beobachteten Unterschiede $\frac{w_2 - w_1}{\varepsilon}$ im allgemeinen zu vernachlässigen ist. (Vgl. P. Debye[37]); es ist nämlich w_1 und w_2 von der Größenordnung 2,5 bis 5,5 Volt, E von der Größenordnung einiger Zehntel Volt; es bedeutet das auch, daß die Konzentrationsunterschiede der freien Elektronen in verschiedenen Metallen klein sind gegen die Konzentrationsunterschiede außerhalb und innerhalb des Metalls.) So erhalten wir die angenäherte Beziehung

$$w_2 - w_1 = -\varepsilon \Phi. \tag{10'}$$

Die Differenz der Austrittsarbeiten zweier Metalle ist nahezu gleich der mit der Elementarladung multiplizierten negativen Voltadifferenz im Vakuum. Ist das Metall 2 elektropositiv gegen 1, so ist w_2 kleiner als w_1; je stärker also ein Metall in der Voltaschen Spannungsreihe elektropositiv ist, desto leichter gibt es seine Elektronen ab. Dies Gesetz wird im allgemeinen durch die Erfahrung bestätigt; man denke an die starken Ströme, die thermisch oder lichtelektrisch von K und Na erhalten werden. Allerdings finden

sich auch andere Angaben; so leitet F. Jentzsch[32]) aus seinen Messungen an einer großen Reihe von Metalloxyden den Satz ab, daß die Salze mit stärker elektropositiven Metallatomen trotz ihrer großen Elektronenabgabe (die auf Rechnung der größeren Elektronenkonzentration im Innern gesetzt wird) größere Austrittsarbeiten haben als die schwächer elektropositiven. Und auch bei gewissen Metallen läßt die quantitative Übereinstimmung der Gleichung (10′) mit der Erfahrung zu wünschen übrig; es ergeben sich nach Richardson[47]) aus den Emissionswerten des Platins und der Voltadifferenz zu kleine Emissionswerte für *K*, *Na* und *C*, wenn man die Voltadifferenz dieser drei Elemente gegen Platin gleich 2,4, 2,7 und — 0,3 Volt ansetzt. Doch sind diese Substanzen einerseits, wie wir sahen, solche, bei denen die Versuchsbedingungen für reine Temperaturemission am schwierigsten herzustellen sind, andererseits ist es zweifelhaft, ob die betreffenden Voltapotentialmessungen unter vergleichbaren Bedingungen ausgeführt wurden; auch wird es nicht gestattet sein, das Voltapotential der Metallsalze direkt mit dem ihrer Metalle zu identifizieren.

Die diskutierten Beziehungen der Austrittsarbeit zur Stellung der Metalle in der Voltaschen Spannungsreihe legen die Frage nach dem Mechanismus der Vorgänge beim Elektronendurchgang durch die Metalloberfläche nahe. Es kommen hier (vgl. z. B. F. Jentzsch[32])) drei Möglichkeiten in Betracht: 1. das Auftreten einer elektrischen Doppelschicht an der Grenze Metall—Vakuum, 2. eine spezifische Anziehung des Metalls auf die Elektronen, 3. die Wirkung des „elektrischen Bildes“ auf die austretenden Elektronen. 2. und 3. lassen sich zusammenfassen, wenn man mit Debye[37]) annimmt, daß die Bildkraft $\frac{\varepsilon^2}{4x}$ (x Abstand von der als eben angenommenen Metallfläche) nur bis zu einem gewissen „kritischen Abstand“ x_0 wirkt, der von dem betreffenden Metall abhängt, um dann zu verschwinden oder in eine konstante Kraft überzugehen[47]). Die gesamte, bei Überwindung dieser Kraft zu leistende Arbeit ergibt sich dann zu $\frac{\varepsilon^2}{4x_0}$ bzw. $\frac{\varepsilon^2}{2x_0}$. In beiden Fällen läßt sich also x_0 als eine Materialkonstante auffassen, durch die den Verschiedenheiten der Austrittsarbeit bei den verschiedenen Substanzen Rechnung getragen wird. Die Annahme, daß eine Materialkonstante zur Charakterisierung hinreicht, findet übrigens eine gewisse Stütze in einer anderen Betrachtung, die von dem Unterschied der elektrischen Feldenergie der Elektronen außerhalb und innerhalb des Metalls ausgeht. Es ergibt sich da sowohl unter der Annahme, daß Influenzwirkungen der Elek-

tronen die Hauptrolle spielen wie unter Zugrundelegung eines starren Raumgitters von positiven und negativen Ladungen für die Austrittsarbeit ein Ausdruck von der Größenordnung $\frac{\varepsilon^2}{a}$, wobei a den Atomabstand im Metall bedeutet. Es wäre demnach x_0 auch von der Größenordnung von a anzunehmen. Vergleichen wir die Größe $\frac{\varepsilon^2}{a}$ mit der aus den Sättigungsstrommessungen berechneten Austrittsarbeit w, so finden wir eine erstaunlich gute Übereinstimmung; das Verhältnis $\frac{\varepsilon^2}{a} : w$ schwankt nur zwischen 1 und 2*). Jedenfalls scheint es sich also im allgemeinen zu erübrigen, bei den reinen Metallen außer diesen Kräften noch eine besondere elektrische Doppelschicht an der Oberfläche anzunehmen.

Von Interesse ist eine Folgerung, die P. Debye[37]) aus der Bildkrafttheorie gezogen hat. Ist die metallische Oberfläche nicht eben, sondern kugelförmig gekrümmt (Radius R), so ist die Austrittsarbeit angenähert um $\frac{\varepsilon^2}{8R}$ kleiner als bei ebener Fläche, wie sich aus der Spiegelungstheorie ergibt. Nach (10) besteht demnach zwischen einem kugelförmigen und einem abgeplatteten Stück desselben Metalls bei derselben Temperatur eine Voltadifferenz von der Größe $\Phi = \frac{\varepsilon}{8R}$. Da in allen beobachtbaren Fällen R groß ist gegen den Atomabstand a, entzieht sich diese Potentialdifferenz freilich der Beobachtung.

Die Gleichungen (7) bis (10) sind natürlich von jeder speziellen Annahme über den Mechanismus der Austrittsarbeit unabhängig. Abweichungen von diesen Gleichungen finden wir bei Krüger, obgleich dort die Elektronen im Innern des Metalls ebenfalls als ideales Gas behandelt werden; nach Krüger verschwindet die Voltadifferenz der Metalle im Vakuum. Was die experimentelle Entscheidung dieser Frage betrifft, so scheint in den letzten Jahren wieder ein Umschwung zugunsten der Existenz von Potentialdifferenzen im Vakuum eingetreten zu sein, nachdem frühere Messungen bereits ihr Verschwinden evident gemacht zu haben schienen; Richardson[43]) vermutet, daß bei diesen Versuchen isolierende Schichten auf den Oberflächen der Metalle ge-

---

*) Über das Bestehen eines Zusammenhanges zwischen Austrittsarbeit und Atomabstand bei lichtelektrischer Auslösung vgl. z. B. R. Pohl, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 637, 1913.

bildet worden seien, die selbst Ladungen aufzunehmen imstande waren und dadurch den Potentialunterschied aufhoben. Jedenfalls ist eine aus der Theorie der galvanischen Elemente herübergenommene Vorstellung **Krügers** auf das Vakuum nicht anwendbar, wonach an den Metalloberflächen durch die Ladungen der austretenden Elektronen ein Potentialabfall $\frac{KT}{\varepsilon} \ln \frac{p}{p_0}$ bewirkt wird, der innerhalb einer dünnen Schicht den Elektronendampfdruck p auf einen beliebig gegebenen konstanten äußeren Druck p_0 herabsetzt. Wie im III. Teil gezeigt wird, ist zwischen benachbarten Metallen im Vakuum bei gegebener Temperatur und geometrischer Konfiguration das Potential und der Druck in jedem Teil des äußeren Raumes durch die Sättigungsdichte der Elektronen über den Metallen eindeutig bestimmt, so daß die Größe p_0 nicht willkürlich gewählt werden kann.

§ 8. Kreisprozesse. Elektronendampfdruck und Thomsonwärme.

In diesem Paragraphen kommt zu den in § 7 gemachten Voraussetzungen noch die vielfach diskutierte, bisher freilich noch immer nicht völlig bewiesene Annahme hinzu, daß im Temperaturgefälle eines Metalls die elektromotorische Kraft und die Thomsonwärme angenähert berechnet werden können unter der Voraussetzung, daß das Kreisen eines thermoelektrischen Stromes als reversibler Vorgang aufzufassen und von den in Wirklichkeit notwendig damit verbundenen Wärmeleitungserscheinungen theoretisch zu trennen sei. Andererseits ist die wichtigste hier abzuleitende Beziehung unabhängig von den früheren Annahmen über das Verhalten der Elektronen innerhalb des Metalls.

Wir betrachten mit **Baedeker**[38]) und **Richardson**[43]) folgenden Kreisprozeß. Dem zu untersuchenden Metall werden im Vakuum bei der Temperatur T N Elektronen durch Verdampfung entzogen. Das erhaltene Elektronengas vom Dampfdruck p wird dann bei konstantem Volumen auf eine tiefere Temperatur T_0 gebracht, die ein anderer Teil des Metalls besitzt, der mit dem ersten durch eine lange dünne Verbindung zusammenhängt. Durch isotherme Ausdehnung wird das Elektronengas, das nunmehr den Druck $p' = p \cdot \frac{T_0}{T}$ besitzt, auf den Elektronendampfdruck p_0 des Metalls bei der Temperatur T_0 gebracht. Hierauf wird noch die Arbeit $N\varepsilon\,(V - V_0)$ (ohne Wärmeentwicklung) geleistet, die nötig ist, um das Elektronengas auch elektrostatisch ins Gleichgewicht mit dem Elektronendampf über dem Metall bei der Tem-

peratur T_0 zu setzen; V und V_0 bedeuten hierbei die Potentiale, die an der Oberfläche der beiden Teile herrschen, die sich auf der Temperatur T und T_0 befinden. Dann wird der Dampf bei der Temperatur T_0 kondensiert und durch die metallische Verbindung dem Teil von der Temperatur T wieder zugeführt unter Absorption der Thomsonwärme $N\varepsilon\sigma dT$ in jedem Teil des durchlaufenen Temperaturintervalls. Damit ist der Kreis geschlossen. Die Anwendung des zweiten Hauptsatzes $\sum \frac{Q}{T} = 0$ ergibt, wenn noch die Ausdehnungswärme $NKT_0 \ln \frac{p'}{p_0}$ vermittels der Beziehung zwischen p' und p $= NKT_0 \ln \frac{p}{p_0} \cdot \frac{T_0}{T}$, oder, nach (6), $= NKT_0 \ln \frac{n}{n_0}$ gesetzt wird:

$$\frac{N(w' + KT)}{T} - N\int_{T_0}^{T} \frac{c_v}{T} dT + \frac{NKT_0 \ln \frac{n}{n_0}}{T_0} - \frac{N(w_0' + KT_0)}{T_0} + N\varepsilon \int_{T_0}^{T} \frac{\sigma}{T} dT = 0.$$

w' und w_0' sind hierbei die Austrittswärmen an der Metalloberfläche, bezogen auf ein Elektron, die wir aus gewissen Gründen von der früher eingeführten Austrittsarbeit w unterscheiden wollen (vgl. § 9); c_v bedeutet die spezifische Wärme pro Elektron im Gaszustand bei konstantem Volum. Wird noch $c_v = {}^3/_2 K$ gesetzt, und mit NK dividiert, so folgt

$$\ln n - {}^3/_2 \ln T + \frac{w'}{KT} + \frac{\varepsilon}{K} \int_0^T \frac{\sigma}{T} dT = \text{const.}, \tag{12}$$

mithin

$$n = CT^{3/2} e^{-\frac{w'}{KT} - \frac{\varepsilon}{K} \int_0^T \frac{\sigma}{T} dT}. \tag{13}$$

(C eine Konstante.) Für den Sättigungsstrom i folgt hieraus, wenn Gleichung (4) als gültig angenommen wird,

$$i = BT^2 e^{-\frac{w'}{KT} - \frac{\varepsilon}{K} \int_0^T \frac{\sigma}{T} dT}. \tag{14}$$

(B eine andere Konstante.) Vergleichen wir diese Formel mit der früheren Sättigungsstromformel (5) Richardsons, so ergibt sich eine Verbesserung insofern, als in (14) nicht mehr die in unbekannter Weise

mit der Temperatur variierende Konzentration der freien Elektronen im Metallinnern auftritt, sondern nur Konstanten und solche Größen, die durchweg — von w' werden wir dies weiter unten noch sehen — direkt meßbar sind. Wenigstens prinzipiell; in praxi reicht freilich bis jetzt weder für σ und w' noch für die Sättigungsströme die Meßgenauigkeit hin, um über die unter der Annahme der Konstanz von ν und w abgeleitete Formel für die Sättigungsströme (1) hinauszukommen.

Durch Differenzieren von Gleichung (8) ergibt sich für die Thomsonwärme folgende Beziehung:

$$\sigma = \frac{1}{\varepsilon}\left({}^3/_2 K + \frac{w'}{T} - \frac{dw'}{dT} - KT\frac{d\ln n}{dT}\right). \tag{15}$$

Führen wir hier noch vermittelst der aus (2) folgenden Beziehung

$$KT\frac{d\ln n}{dT} - KT\frac{d}{dT}\left(\frac{w}{KT}\right) = KT\frac{d\ln\nu}{dT}$$

die Konzentration ν der freien Elektronen im Metallinnern ein, und nehmen außerdem $w' = w$ an, so erhalten wir

$$\sigma = \frac{1}{\varepsilon}\left({}^3/_2 K - KT\frac{d\ln\nu}{dT}\right), \tag{16}$$

eine Beziehung, die sich aus der Berechnung der „Gasarbeiten" im Innern des Metalls auch direkt ableiten läßt (Richardson[43]), und zusammen mit Formel (11) für die Peltierwärme unter Benutzung des Energieprinzips zu einer Berechnung der Thermokraft als Funktion der Elektronenkonzentration führt. Gleichung (11) tritt in sinnentsprechender Form bereits bei Krüger[41]) auf. Auch Baedeker[39]) hat sie aufgestellt; allerdings findet sich dort statt des inneren der äußere Elektronendampfdruck, was mit Gleichung (15) nicht im Einklang steht.

Gleichung (15) ist, wenn alle darin auftretenden Größen richtig gedeutet werden (§ 9), an sich widerspruchsfrei; hält man an den Voraussetzungen der alten Richardsonschen Theorie fest, so unterscheidet sie sich ja nur durch die Einführung der Thomsonwärme σ aus Gleichung (16) von der differenzierten Richardsonschen Formel (2). Kombiniert man sie jedoch mit der Wilsonschen Dampfdruckformel (3) (Richardson[43])), so ergeben sich etwas merkwürdige Beziehungen. Durch Einsetzen von

$$\frac{d\ln n}{dT} = \frac{W}{KT^2}$$

folgt:

$$\sigma = \frac{1}{\varepsilon}\left({}^3/_2 K + \frac{w' - W}{T} - \frac{dw'}{dT}\right). \tag{17}$$

Nimmt man noch mit **Richardson** an, daß w und W dieselbe Bedeutung hat, so ergibt sich

$$\sigma = \frac{1}{\varepsilon}\left({}^3/_2 K + \frac{w' - w}{T} - \frac{dw'}{dT}\right), \tag{17'}$$

was, falls noch das Glied $\frac{w' - w}{T}$ zu vernachlässigen ist (§ 9), zu dem Satz führt, daß die (stationäre) Austrittswärme einen linearen Temperaturanstieg etwa von der Größe $^3/_2 K$ aufweisen muß, da $\varepsilon\sigma$ stets $\ll {}^3/_2 K$ ist. Ohne Zweifel bestehen Bedenken gegen die Identifizierung von w und W; w bedeutet seiner Definition nach die Austrittsarbeit der freien oder Leitungselektronen, während W, wie z. B. die Ableitung **Richardsons**[43]) zeigt, die Wärmeabsorption bedeutet, die mit dem Austritt von Elektronen aus einem isolierten Stück Metall von konstanter Temperatur verbunden ist. Nach der **Krügerschen** Vorstellung, ebenso wie nach **Debye**, werden in diesem Fall gebundene Elektronen in den intraatomistischen Raum nachdestillieren, so daß die Dissoziationswärme der gebundenen Elektronen mit ins Spiel kommt.

Setzt man mit **Stark-Koenigsberger**[42, 35])

$$\frac{d \ln \nu}{dT} = \frac{d}{KT^2},$$

so folgt aus (16):

$$\sigma = \frac{1}{\varepsilon}\left({}^3/_2 K - \frac{d}{T}\right). \tag{16'}$$

Wird ferner nach **Krüger**[41])*)

$$W = w + d \tag{18}$$

gesetzt und, wie in (16), $w' = w$ angenommen, so folgt die durchaus unwahrscheinliche Beziehung:

$$\frac{dw}{dT} = 0.$$

---

*) Es sei bemerkt, daß **Krüger** selbst seine „Austrittswärme der freien Elektronen" nicht ausdrücklich mit der **Richardsonschen** Austrittsarbeit w identifiziert, wie ihm ja überhaupt der Gebrauch der Gleichung (2) fremd ist. Wir führen diese Gleichsetzung hier versuchsweise ein, eben um zu zeigen, daß die **Richardsonsche** Identifizierung von W und w' außer dem im folgenden Paragraph diskutierten Unterschied zwischen w' und w sowie dem oben berücksichtigten Einfluß der Dissoziation noch weitere Glieder in der Verdampfungswärme W der Elektronen zu Unrecht vernachlässigt. — In einem inzwischen in den Verh. d. D. Phys. Ges. erschienenen Aufsatz (Über die Temperaturabhängigkeit des Potentialsprunges Metall-Vakuum: **17**, 109—121, 1915) habe ich diese ganzen Verhältnisse ausführlich klarzustellen versucht.

Es läßt sich diese Beziehung übrigens auch direkt aus der Kombination der auf die inneren und äußeren Elektronen angewandten Wilsonschen Gleichung, der Annahme (18) und der Richardsonschen Gleichung (2) ableiten. Unter welchen Bedingungen Gleichung (18) zulässig ist, werden wir im folgenden Paragraphen diskutieren; jedenfalls geht wohl aus diesen Folgerungen hervor, daß man bei der wechselseitigen Substitution der bei verschiedenartigen Prozessen auftretenden Verdampfungswärmen W, w' und w mit der größten Vorsicht verfahren muß.

§ 9. Einführung von Mittelwerten; Energietransport.

Die Formeln, die die Konzentration der freien Elektronen im Metall enthalten, beruhen, wie mehrfach hervorgehoben, auf der Vorstellung, daß im Innern des Metalls kräftefreie Räume existieren, in denen sich diese Elektronen in einer bei jeder Temperatur örtlich konstanten Konzentration aufgespeichert finden. Schon Debye[37]) sucht diese rohe Vorstellung durch Annahme verschiedenartiger Potentialgebiete von der in § 6 geschilderten Art zu überwinden; Richardson[44]) macht den Versuch, die betreffenden Formeln der thermoelektrischen Theorien durch ganz allgemeine Annahmen über die Verteilung des Potentials im Metallinnern zu verallgemeinern, ohne allerdings hierbei zu irgendwelchen direkter Beobachtung zugänglichen Schlüssen zu gelangen. Doch bieten diese Betrachtungen vom Standpunkt der statistischen Theorie der Elektronenemission so großes Interesse, daß eine kurze Besprechung im Rahmen dieses Berichts geboten erscheint.

Wir betrachten das Potential ω, auf dem sich die Elektronen im Metallinnern und außerhalb desselben befinden, als beliebige Funktion des Ortes. Dann ist vom Standpunkt der Gleichverteilungstheorie die Anzahl $dN = \nu d\tau$ der Elektronen im Raumelement $d\tau$ bei Temperaturgleichgewicht nach Gleichung (7) bestimmt durch $dN = k e^{-\frac{\omega}{KT}} d\tau$, wobei k eine nur von der Temperatur abhängige Konstante bedeutet. Durch Integration folgt für die Gesamtzahl der betrachteten Elektronen $N = k \int e^{-\frac{\omega}{KT}} d\tau$; für die gesamte potentielle Energie Ω der Elektronen ergibt sich $k \int \omega e^{-\frac{\omega}{KT}} d\tau$ und der Mittelwert $\overline{\omega}$ wird $= \frac{\Omega}{N}$. Wird das Volum der im Außenraum befindlichen Elektronen, das wir am Anfang $= 0$ annehmen, um dV vergrößert, während das Metall isoliert bleibt, so stellt sich eine neue Verteilung her. Ist ∂N die

Anzahl der ausgetretenen Elektronen, so wird jetzt die Energie $\Omega' = (N - \partial N)\overline{\omega}' + \partial N \omega_0$; dabei ist vorausgesetzt, daß die Gesamtzahl N der in Betracht kommenden Elektronen ungeändert geblieben ist. $\overline{\omega}'$ bedeutet den neuen Mittelwert des Elektronenpotentials im Innern des Metalls, ω_0 das äußere Potential. Nimmt man an, daß der Mittelwert $\overline{\omega}$ des Potentials im Metallinnern bei der Verdampfung ungeändert bleibt, so folgt $\Omega' - \Omega = \partial N(\omega_0 - \overline{\omega})$, und dieser Energieunterschied muß, falls keine weiteren Energieänderungen in Betracht kommen, mit der latenten Verdampfungswärme $W \partial N$ übereinstimmen. Es ergibt sich also

$$\left.\begin{aligned} W &= \omega_0 - \overline{\omega}, \\ \overline{\omega} &= \frac{\int \omega e^{-\frac{K\omega}{T}} d\tau}{\int e^{-\frac{K\omega}{T}} d\tau} = \frac{\int \omega \nu d\tau}{\int \nu d\tau} \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

wobei

zu setzen ist. Die Integrationen sind über denjenigen Teil des Metallinnern zu erstrecken, der von den Elektronen der betrachteten Art angefüllt wird.

Diese Überlegung gestattet nun einen tieferen Einblick in die Dissoziationstheorie der Elektronen. Unterscheiden wir mit Debye im Innern des Metalls nur zwei Gebiete konstanten Potentials, die wir den freien Elektronen (Gesamtzahl N', Potential ω') und den gebundenen Elektronen (N'', ω'') zuordnen, so wird nach (19)

$$\overline{\omega} = \frac{N'\omega' + N''\omega''}{N' + N''}. \tag{20}$$

Wenden wir nun die obige Betrachtung auf das Dissoziationsgleichgewicht der freien und gebundenen Elektronen im Metall an, so erhalten wir $d = \omega' - \omega''$, während die latente Austrittswärme $w = \omega_0 - \omega'$ zu setzen ist. Der Vergleich dieser Beziehungen mit (19) und (20) lehrt, daß die Krügersche Annahme $W = w + d$ im Rahmen der hier eingeführten Voraussetzungen nur dann zulässig ist, wenn $N'' \gg N'$ ist, d. h. wenn ein unerschöpfliches Reservoir von gebundenen Elektronen vorhanden ist.

Die Annahme Richardsons, daß die Potentialverteilung im Metallinnern durch die Abgabe von Elektronen nicht geändert wird, bedeutet eine Einschränkung der Allgemeingültigkeit von Gleichung (19). Debye[37]) hat gezeigt, wie das Dissoziationsgleichgewicht auch in dem Fall bestimmt werden kann, wo der Austritt eines Elektrons aus dem Atomverband die Anziehungskraft des Atoms verändert. Ebenso begegnet

die Anwendung auf die Berechnung der Thomson- und Peltierwärme, die Richardson von Gleichung (19) macht, einigen Bedenken. Zu den Elektronen, welche in den Integral $\bar{\omega}$ inbegriffen sind, gehören nach Richardson alle, „die frei werden können", also auch die gebundenen. Es ist deshalb wohl kaum zulässig, die Differenz $\frac{\bar{\omega}_1 - \bar{\omega}_2}{\varepsilon}$ für zwei Metalle als Peltierwärme aufzufassen, ebenso wie $\omega_0 - \bar{\omega}$ nicht ohne weiteres als Austrittswärme bei kreisendem Strom gedeutet werden darf. In diesen Fällen sind die mittleren potentiellen Energieunterschiede der an der Leitung beteiligten Elektronen für die latente Übergangswärme maßgebend; an Stelle des „statischen" Mittelwertes in (19) ist ein „stationärer" zu wählen, in den außer den Potentialen die Geschwindigkeiten der betrachteten Elektronen eingehen.

Auf einen anderen Unterschied zwischen der „statistischen latenten Verdampfungswärme" W und der Wärmeentwicklung w' an der Metalloberfläche bei einem stationären Kreisprozeß, der auf Verschiedenheiten der kinetischen Energie innen und außen beruht, hat N. Bohr[46]) aufmerksam gemacht. Nach der Bohrschen Elektronentheorie[45]) ist jede stationäre elektrische Strömung mit einem gewissen von den Anziehungsgesetzen der Metallatome auf die Elektronen abhängigen Transport von kinetischer Energie verbunden, der übrigens zu dem Energiestrom durch Wärmeleitung nicht in direkter Beziehung steht. Dieser Transport, der in verschiedenen Metallen und bei verschiedenen Temperaturen verschieden sein kann, wird im allgemeinen eine Anhäufung oder Verarmung von Energie in den Grenzflächen und im Temperaturgefälle bewirken, die sich zu der „statistischen" Austritts-, Übergangs- und Thomsonwärme addiert. Auf die Gültigkeit der aus Kreisprozessen abgeleiteten Gleichungen (12) und (15) hat dieser Umstand nach Richardsons Ansicht[47]) keinen Einfluß; es sind die Kreisprozesse eben dann so einzurichten, daß ein stationärer Strom fließt, und w' und σ bedeuten die wirklich gemessene Austritts- und Thomsonwärme, die durch jene Unterschiede der kinetischen Energie mit bedingt sind. Nur beim Vergleich mit der statistischen Verdampfungswärme W ist der Unterschied der kinetischen Energie außen und innen, $l - \lambda$, zu berücksichtigen. Diese Energieunterschiede sind nach N. Bohr von der Größenordnung der Peltierwärme, also klein gegen die gesamte Austrittsarbeit. Was endlich die in der Richardsonschen Formel (2) auftretende Austrittsarbeit w betrifft, die nur unter der Voraussetzung definiert ist, daß sich die freien Elektronen im Innern des Metalls auf konstantem Potential befinden, so ist der Zusammenhang dieser Größe

mit der im stationären Zustand beobachteten Austrittswärme w' nur dann einfach zu bestimmen, wenn man annimmt, daß sich die Leitungselektronen durchweg auf dem (konstanten) Potential dieser freien Elektronen befinden. Es ist dann

$$w' = w + (l - \lambda). \tag{21}$$

§ 10. Elektronenemission durch Wärmestrahlung.

Bis auf die rein thermodynamischen Beziehungen (3) und (13) beruhen alle bisher abgeleiteten Resultate auf der Annahme der Gleichverteilung der Energie. Im thermischen Gleichgewicht wird den Elektronen sowohl im gebundenen wie im freien und gasförmigen Zustand die gleiche kinetische Energie $^3/_2 KT$ zugeschrieben. Es ist bekannt, welche Schwierigkeiten dadurch für die Berechnung der spezifischen Wärme der Metalle entstehen. Noch größer ist die Unstimmigkeit bei der Berechnung der Thomsonwärme; nach den Beobachtungen ist bekanntlich $\varepsilon\sigma \ll {}^3/_2 KT$, so daß Gleichung (16) nur durch das Bestehen einer Beziehung $\frac{d \ln \nu}{dT} \sim \frac{3}{2T}$, ν prop. $T^{3/2}$, erfüllt werden könnte, was nicht gerade wahrscheinlich ist.

So schien die Anwendung der Quantentheorie auf die Elektronen in den Metallen und damit auf die Vorgänge der Glühemission durch die Beobachtungen selbst geboten. Bis jetzt ist dies auf zwei sehr verschiedenartigen Wegen versucht worden. W. Wilson[48] (1913) denkt sich das Elektronengleichgewicht im Metallinnern in engstem Zusammenhang mit der Emission und Absorption von Wärmestrahlung gegeben, während W. H. Keesom[49] (1913) auf die freien Elektronen die Quantentheorie der idealen Gase anwendet, wie sie in Anlehnung an die Debyeschen Betrachtungen über die Eigenschwingungen eines festen Körpers ausgebildet worden ist.

Nach der Vorstellung W. Wilsons kann ein mit der Wärmestrahlung im statistischen Gleichgewicht stehender Oszillator jedesmal dann ein Elektron emittieren, wenn seine durch Strahlungsabsorption stetig anwachsende Schwingungsenergie den Wert $nh\nu$ durchschreitet, wobei h das Plancksche Wirkungsquantum, ν die Schwingungsfrequenz des Oszillators und n eine ganze Zahl bedeutet. Es wird weiter angenommen, daß bei stattfindender Emission das Elektron die ganze Strahlungsenergie des Oszillators in Form von kinetischer Energie mit sich fortführt. Nach einiger Zeit wird das Elektron von einem anderen Oszillator gleicher Schwingungszahl absorbiert und es wird hierbei die ganze kinetische Energie in Form von Strahlung abgegeben. Es ist

also im Gleichgewicht für jede Schwingungszahl die zugleich mit dem Elektron emittierte Energie gleich der emittierten Strahlungsenergie, die ihrerseits mit der absorbierten Strahlungsenergie von gleicher Größe ist, ebenso wie der emittierten Elektronenenergie eine gleiche absorbierte entspricht. Werden noch die Voraussetzungen der Planckschen Strahlungstheorie über die Abhängigkeit der Intensität $\mathfrak{K}_\nu$ von der Frequenz sowie über die Wahrscheinlichkeit der Emission beim Durchgang der Energie durch ein ganzzahliges Vielfaches von $h\nu$ hinzugenommen, so läßt sich die Anzahl und Energieverteilung der im Metallinnern herumschwärmenden Elektronen bestimmen in ihrer Abhängigkeit von den Strahlungs- und Elektronenabsorptionskoeffizienten, dem Brechungsindex und der Temperatur. Daraus wird dann wieder unter der Annahme konstanter Austrittsarbeit die Zahl der austretenden Elektronen und der Sättigungsstrom berechnet, der sich unter gewissen vereinfachenden Annahmen ergibt als

$$i = A\,T\left(1 + 2\,\frac{K}{w}\,T + 2\,\frac{K^2}{w^2}\,T^2\right)e^{-\frac{w}{KT}}. \tag{22}$$

(A eine Konstante.) Ein Vergleich mit H. A. Wilsons experimentellen Daten zeigt, daß sich durch diese Formel bei passender Wahl der Konstanten die Beobachtungen an Pt ebenso gut oder noch besser darstellen lassen als durch die Richardsonsche Formel (1) oder (5). Die Austrittsarbeit w berechnet sich in beiden Fällen ziemlich gleich.

Ein ähnliches Gleichgewicht zwischen Wärmestrahlung, Oszillatoren und bewegten Elektronen war bereits vorher von M. Planck[50]) betrachtet worden, nur daß hier die bei der Elektronenemission freiwerdende Energie nicht ganz auf das Elektron übertragen wird, sondern zu einem bestimmten Teil in Strahlung übergeht. Für die frei fliegenden Elektronen ergibt sich das Maxwellsche Verteilungsgesetz. In der Tat wird man annehmen, daß dieses unabhängig von der Emissionsart für die frei fliegenden Elektronen im thermischen Gleichgewicht immer dann gelten muß, wenn die für diese gültigen Bewegungsgesetze dem Hamiltonschen Prinzip entsprechen und Wechselwirkungen der Elektronen aufeinander nicht berücksichtigt zu werden brauchen. Dann ist aber in den materiefreien Zwischenräumen des Metalls wieder der ideale Gaszustand vorhanden und es behalten die Richardsonschen Betrachtungen ihre Gültigkeit.

Auf ein Bedenken anderer Art, das sich gegen die Grundlagen der Wilsonschen Auffassung richtet, hat schon 1912 Richardson[44]) hingewiesen. Die Geringfügigkeit der gewöhnlichen lichtelektrischen

Elektronenströme im Vergleich mit den Strömen, die man bei optisch verhältnismäßig schwacher Glut von Kohle und Platin erhält, macht es unwahrscheinlich, daß die mit der Strahlung verbundene Elektronenemission einen nennenswerten Bruchteil der wirklich beobachteten ausmacht.

§ 11. Das Elektronengas im Metall als Körper mit Eigenschwingungen.

Einer ganz andersartigen Anwendung der Quantenhypothese auf die Elektronentheorie begegnen wir bei den Autoren, die den Einsteinschen Gedanken weiter verfolgt haben, daß nicht nur bei den elektromagnetischen Oszillatoren, sondern bei jeder Art von Wärmeschwingung der Materie die Energie in Quanten ausgetauscht wird. Es ist hier an die bekannte Betrachtung von P. Debye[51]) zu erinnern, nach der die Eigenschwingungen, deren die Teilchen eines festen Körpers fähig sind, einfach aus den elastischen Konstanten des kontinuierlich angenommenen Körpers berechnet werden. Debye zeigt, daß dies Verfahren sicher zulässig ist für Schwingungen, deren Wellenlänge groß gegen den Abstand der Teilchen ist; im übrigen wird durch das bekannte „Abschneiden des Spektrums" bei einer gewissen Wellenlänge Übereinstimmung mit der wirklichen Zahl der Freiheitsgrade des Systems erzielt. Von H. Tetrode, Lenz und A. Sommerfeld, P. Debye und O. Sackur ist nun eine Übertragung dieser Betrachtungsweise auch auf ideale Gase versucht worden. Das Gas wird hierbei ebenfalls als elastischer Körper mit bestimmter Fortpflanzungsgeschwindigkeit für elastische Wellen betrachtet; allerdings scheint diese Auffassung nur erlaubt, solange die betrachteten Wellenlängen groß sind gegen die freie Weglänge der Gaspartikel. Die von den verschiedenen Autoren auf dieser Grundlage berechneten Zustandsgleichungen unterscheiden sich hauptsächlich durch ihre Aussage über die Nullpunktsenergie, was mit den verschiedenen Annahmen über das Gesetz des Energieaustausches zusammenhängt. W. H. Keesom[49]), dem wir die erste Anwendung auf die Theorie der freien Elektronen im Metall verdanken, legt in seiner Gastheorie die Plancksche Annahme[50]) der kontinuierlichen Absorption und quantenhaften Emission zugrunde; ferner wird aus gewissen Vorstellungen über die Übertragung der Strahlungsenergie auf die Schwingungen des elastischen Körpers geschlossen, daß die einer Eigenschwingung ν zukommenden Energiequanten nur halb so groß sind wie die eines elektrischen Oszillators. Die Zustandsgleichung eines idealen Gases wird dann:

$$pv = 3NKT\left(\frac{x}{\gamma} + \frac{1}{x^3}\int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1}\right), \tag{23}$$

wobei x das Verhältnis einer charakteristischen Temperatur Θ zur absoluten Temperatur bedeutet; Θ selbst ist wieder vom Volum v und der Energie U des Gases in dem betrachteten Zustand abhängig und gegeben durch

$$\Theta = \frac{h}{K}\left(\frac{9N}{4\pi v}\right)^{1/3}\left(\frac{10U}{9\mu}\right)^{1/2}. \tag{24}$$

(M Molekulargewicht der Teilchen.) In dem Fall, wo $\Theta \ll T$ oder $\Theta \gg T$ angenommen werden kann, gestatten die Gleichungen (23) und (24) eine einfache Entwicklung und liefern z. B. für die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen interessante Ergebnisse.

Für uns ist von Wichtigkeit die Anwendung dieser Gleichung auf die Elektronentheorie der Metalle. Wegen der relativ großen Zahl der freien Elektronen in den Metallen ist v sehr klein im Verhältnis zu gewöhnlichen Gasen; Θ ist also nach Gleichung (24) groß und es läßt sich zeigen, daß bei gewöhnlichen Temperaturen und vielleicht auch bei den Temperaturen der Elektronenemission $\Theta \gg T$ zu setzen ist. Daraus ergibt sich, daß sich die freien Elektronen in den Metallen, auch wenn sie im idealen Gaszustand angenommen werden, durchaus abweichend von den gewöhnlichen Gasen ($\Theta \ll T$) verhalten. Die spezifische Wärme ist viel geringer, die Energie und der Druck bei gewöhnlichen Temperaturen größer als in der klassischen Gastheorie. So erklärt sich nach Keesom die Kleinheit der Thomsonwärme; es gilt zwar eine Gleichung (16) entsprechende Beziehung, nach der die Thomsonwärme additiv zusammengesetzt ist aus der spezifischen Wärme der Elektronen bei konstantem Volumen und der Wärmeänderung, die mit der Ausdehnung oder Kompression des Elektronengases auf den Dissoziationsdruck der freien Elektronen im Metall bei den verschiedenen Temperaturen verbunden ist. Diese beiden Glieder sind jedoch nicht mehr groß gegen $\varepsilon\sigma$ und nahe entgegengesetzt gleich zu setzen, sondern beide von der Größenordnung von $\varepsilon\sigma$ und beliebig verschieden. Da sich ferner die Konzentration der freien Elektronen wegen der Nullpunktsenergie der gebundenen Elektronen ebenfalls mit abnehmender Temperatur einem Grenzwert nähert, so wird die Energie und die mittlere Geschwindigkeit bei gewöhnlichen Temperaturen ziemlich konstant, was mit den Annahmen der neuen W. Wienschen Elektronentheorie[52]) übereinstimmt. Es ist klar, daß sich auch für die Elektronenemission der Metalle tiefgreifende Unterschiede gegenüber der

Richardsonschen Theorie ergeben müssen. Einmal ist nämlich im statistischen Gleichgewicht die kinetische Energie der Elektronen von der Dichte abhängig und demnach innen und außen verschieden; nach einer Schätzung Keesoms ist sie bei 1800° abs. im Innern etwa fünfmal so groß wie außen; der Energieunterschied für ein Elektron entspricht etwa dem Durchgang durch ein Potentialgefälle von 1 Volt. Wir erhalten also

$$w' = w_K + (L - A), \tag{21'}$$

wobei w_K die Austrittsarbeit nach Keesom, $L - A$ die Differenz der kinetischen Energie innen und außen im stationären Zustand bedeutet. Hierin kann noch ein Unterschied der Transportenergie im Bohrschen Sinne mit inbegriffen sein, doch können wir annehmen, daß der Unterschied in der statistischen Energie das Wesentliche ist. Es wird also die Wärmeentwicklung beim stationären Stromdurchgang um etwa 1 Volt kleiner sein als die Austrittsarbeit w_K. w_K ist natürlich nicht aus der Richardsonschen Sättigungsstromformel (5) zu berechnen, sondern proportional dem aus (23) und (24) zu berechnenden Ausdruck $-\int v\,dp$ [gesamte Austrittsarbeit $\int p\,dv$ minus äußerer Arbeit $\Delta(pv)$]. Die Integration ist schwer auszuführen, da sie von dem Gebiet $\Theta \gg T$ (im Innern) in das Gebiet $\Theta \ll T$ (im Außenraum) führt; nehmen wir, um einen Vergleich zu ermöglichen, an, daß die Elektronenkonzentration innen und außen bei Richardson in einem gewissen Temperaturgebiet richtig berechnet ist, so ergibt sich, daß bei Keesom der zu einem bestimmten Wert von v gehörige Wert von p außen ebenso groß, innen etwa fünfmal so groß ist als bei Richardson, daß also die nach Keesom berechnete Austrittsarbeit w_K zwischen ein- und fünfmal so groß sein muß, als die von Richardson berechnete w. Da nach (21') $w' \sim w_K$, so würde sich demnach ergeben $w' > w$, wenn nicht zufällig der Unterschied zwischen w und w_K durch das Glied $L - A$ kompensiert wird.

Wie wir gleich sehen werden, ist eine experimentelle Bestimmung von w' möglich; es wäre deshalb von hohem Interesse, die Keesomsche Theorie bis zur Aufstellung einer Dampfdruckformel entsprechend der Richardsonschen Formel (5) durchzuführen. Offenbar hätte man hierbei mit zwei entgegengesetzt gerichteten Abweichungen von der Richardsonschen Formel zu rechnen. Die größere Austrittsarbeit würde einen schnelleren Temperaturabfall als bei Richardson bewirken, die geringere Variation des inneren Druckes ein langsameres Abfallen. Ob durch Kompensation dieser beiden Abweichungen ein Gesetz zustande kommt, das sich dem Richardsonschen, von der

Erfahrung doch ziemlich gut bestätigten, nähert, ist schwer zu entscheiden.

Eine Bemerkung über die Voraussetzungen der Keesomschen Betrachtungsweise mag noch gestattet sein. So offenbar die Notwendigkeit scheint, für die Elektronen innerhalb des Metalls Abweichungen vom Gleichverteilungszustande anzunehmen, so muß doch eine Theorie, die die Wärmeschwingungen der Elektronen im Metall aus den elastischen Konstanten eines idealen Gaskörpers abzuleiten sucht, noch als wenig sichergestellt betrachtet werden. Die Auffassung eines Gases als Debyescher Körper scheint doch nur dann zulässig zu sein, wenn sich die in Betracht kommenden Druckschwankungen darin als Ganzes fortpflanzen, ohne durch Diffusion oder Energieaustausch mit anderen Teilchen gestört zu werden. Nimmt man nun mit Keesom die Zahl der freien Elektronen im Metall so klein an, daß nur auf etwa 100 Atome ein Elektron kommt, so scheint es, als ob die Elektronen vielmehr durch die Nachbaratome als durch die Nachbarelektronen in ihrer Wärmebewegung beeinflußt würden. — Auch die Strukturfelder der Metallatome, die zu den in § 9 geschilderten Verallgemeinerungen der Theorie durch Debye und Richardson führen, sind natürlich bei Keesom noch nicht berücksichtigt.

§ 12. Messung thermischer Effekte an der Grenze Metall — Vakuum.

Die Prüfung der geschilderten Theorien durch bloße Sättigungsstrommessungen an reinen Substanzen begegnet großen Schwierigkeiten. Da in den Gleichungen (5), (14) und (18) weder die Faktoren ν, A und B noch die im Exponenten auftretende Größe w bzw. w' von vornherein bekannt sind, ist es klar, daß diese Formeln eine große Anpassungsfähigkeit besitzen. Wie die W. Wilsonsche Rechnung zeigt, ist es nicht einmal möglich, den Exponenten von T auf mehr als 1 bis 2 Einheiten genau festzulegen. Einen großen experimentellen Fortschritt bedeutet daher der Gedanke A. Wehnelts[53, 54, 55]), die Austrittswärme an der Metalloberfläche durch direkte thermische Messungen zu bestimmen. Die Methode beruht auf der relativ großen Widerstandsänderung glühender Drähte mit der Temperatur. Wird der Draht in einen Zweig der Wheatestoneschen Brückenanordnung gelegt, so reichen die Widerstandsänderungen, die infolge des Abkühlungseffektes beim Einsetzen des Elektronenstromes*) entstehen, hin.

*) Das Überleiten oder Zurückhalten der austretenden Elektronen wird

um eine merkliche Ablenkung des Brückengalvanometers hervorzurufen. Das Galvanometer geht erst wieder auf Null zurück, wenn der Heizstrom um einen Betrag $\triangle I$ vergrößert worden ist, der hinreicht, um durch Vergrößerung der Jouleschen Wärmeentwicklung den Wärmeverlust auszugleichen, der durch den zu untersuchenden Effekt bedingt ist:

$$(I + \triangle I)^2 R - I^2 R = \frac{i}{\varepsilon} Q. \tag{25}$$

Hierbei bedeutet I den Heizstrom, R den Drahtwiderstand bei Verschwinden des Brückenstromes, i den übergehenden Elektronenstrom und Q die gesamte durch das Auftreten des Elektronenstromes bedingte Wärmeabsorption im Drahte. Alle Größen außer Q sind meßbar oder bekannt, so daß Gleichung (25) die Bestimmung von Q gestattet.

Sehen wir von der Jouleschen Wärmeentwicklung durch den thermischen Elektronenstrom ab, die vernachlässigt oder durch Kommutieren eliminiert werden kann, so besteht der gemessene Abkühlungseffekt aus zwei Teilen: 1. der absorbierten Austrittswärme w' bei stationärem Strom, 2. der im Temperaturgefälle des Glühdrahtes verbrauchten Thomsonwärme.

$$Q = w' + \varepsilon \int \sigma dT. \tag{26}$$

Das letzte Glied der rechten Seite entspricht nur einigen Hundertstel Volt, und ist gegen den Gesamtbetrag von w', der einigen Volt entspricht, zu vernachlässigen. Es ist also nahezu $Q = w'$; und falls die Richardsonsche Theorie richtig und die Einführung einer für alle Elektronen gleichen Austrittsarbeit w berechtigt ist, muß nach Gleichung (21) sein

$$Q = w + (l - \lambda).$$

Die Energie l der austretenden Elektronen ist unter der Annahme Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung von Richardson zu $2\,KT$ berechnet worden; ob die mittlere kinetische Energie λ der im Metall fließenden Elektronen größer oder kleiner ist, läßt sich nicht sagen. Jedenfalls übersteigen aber beide Glieder nicht den Betrag von zwei bis drei Zehntel Volt, sind mithin immer noch in erster Annäherung gegen w und Q zu vernachlässigen.

Von H. Cooke und O. W. Richardson[56,57]) (1913) ist ein ähnliches Verfahren zur Bestimmung der Austrittswärme angewandt wor-

---

in bekannter Weise durch Variieren der Spannung an einem den Draht umgebenden Metallzylinder bewirkt.

den; es weicht hauptsächlich darin von dem Wehneltschen ab, daß anstatt des Kompensationsstromes $\triangle I$ direkt der Ausschlag des Brückengalvanometers beim Einsetzen des thermischen Elektronenstromes gemessen wird. Außerdem werden besondere Vorsichtsmaßregeln angewandt, um eine direkte Beeinflussung des Galvanometers durch den abfließenden Elektronenstrom zu vermeiden.

Die ersten Versuche[53, 54, 55]) wurden von Wehnelt und Jentzsch an mit CaO überzogenen Platindrähten angestellt. Es hat sich nun gezeigt, daß CaO ein Material ist, das besonders viel störende Nebenwirkungen aufweist. Nach den neuesten Versuchen von A. Wehnelt und E. Liebreich[33, 34]) (1913) schwankt die beobachtete Wärmeentwicklung zwischen Grenzwerten, die einem Potentialfall des Elektrons von 0,33 bis 9,75 Volt entsprechen, während der aus (5) berechnete Wert von w etwa 3,48 Volt entspricht. Die Autoren weisen auf den regelmäßigen Zusammenhang dieser Veränderlichkeit mit der fortschreitenden Zerstörung des Oxyds hin, die mit Wasserstoffabgabe und Verdampfen des Materials durch das Auftreten ionisierter Wasserstoffteilchen verbunden ist. So kann man bei CaO kaum eine Isolierung des reinen Effekts erwarten.

Zu besseren Ergebnissen führten die an Osmiumfäden von Cooke und Richardson angestellten Untersuchungen[56]). Die absorbierte Wärmemenge Q beträgt hier in Volt gemessen $5{,}0 \pm 0{,}4$ Volt. Leider fehlen bei Os genaue Bestimmungen von w aus der Sättigungsstromkurve, doch besteht wohl kein Zweifel, daß auch w bei Os zwischen 4 und 6 Volt liegen muß.

Sehr genaue und gut reproduzierbare Resultate ließen sich bei Wolfram erhalten[57]). Richardson gibt hier für Q den Wert $4{,}54 \pm 0{,}03$ Volt. Die neueste Bestimmung von w aus der Richardsonschen Formel (5) durch Langmuir[8]) ergibt für w 4,52 Volt. Wenn auch die Genauigkeit dieser Übereinstimmung, die weit größer ist als theoretisch zu erwarten, Zufall sein mag, so spricht der Befund doch immerhin zugunsten der Annahme, daß der ursprünglichen Richardsonschen Theorie ein wahrer Kern zugrunde liegt. Mit der Keesomschen Theorie wären diese Messungen nur verträglich, wenn sich die in § 11 erwähnten Abweichungen gerade kompensierten.

Auf Richardson[59, 60]) (1910) geht der Gedanke zurück, auch den umgekehrten Effekt, nämlich die Erwärmung beim Eintritt der Elektronen in das Metall einer experimentellen Prüfung zu unterziehen. Richardson benutzte als Elektronenquelle einen Osmiumfaden und

als Anode Streifen von sehr dünnem Blech aus verschiedenen Metallen. Diese Streifen waren in geringen Abständen auf einen durch Glasstäbe gebildeten Rahmen aufgewickelt, der den Glühdraht umgab. Die Widerstandsänderung wurde ähnlich wie bei den vorstehend beschriebenen Messungen in der Brückenanordnung bestimmt. Jedoch wird bei dieser Art von Versuchen im Gegensatz zu den früher beschriebenen die Energie mitgemessen, die die Elektronen infolge des Potentialfalls zwischen Anode und Kathode erhalten; nur wenn das äußere Feld (einschließlich der Voltaschen Potentialdifferenz) zwischen Anode und Kathode verschwindet, ist die Beziehung (27) aufzustellen. Wir schreiben sie in Rücksicht darauf, daß sich alle Größen außer der von den Elektronen in das Vakuum übergeführten kinetischen Energie l, die von T abhängt, auf die Temperatur T_0 des kalten Leiters beziehen, in der Form:

$$Q_0 = w_0 + (l - \lambda_0). \tag{27'}$$

Auch hier ist man wegen der Unkenntnis über λ_0 wohl ebenso berechtigt, das ganze Korrektionsglied wegzulassen, als λ_0 allein zu vernachlässigen.

Die Versuche von Cooke und Richardson haben bisher leider noch nicht zu quantitativ verwendbaren Bestimmungen von Q_0 geführt, und zwar rührt dies hauptsächlich daher, daß über die Voltadifferenzen zwischen heißen und kalten Leitern im Vakuum noch so gut wie gar keine Angaben vorliegen, weshalb das äußere Feld, welches man anlegen muß, damit Gleichung (27′) gültig wird, unbekannt ist. Die dadurch hereinspielende Unsicherheit ist aber gerade von der Größenordnung der Unterschiede von Q_0 bei den verschiedenen Metallen. Ist das von außen angelegte Potential zwischen Draht und Anode in allen Fällen $= 0$, so läßt sich zeigen, daß, bis auf Glieder von der Größenordnung der auftretenden Thomson-, Peltier- und Transportwärmen, die Erwärmung an der Anode in allen Fällen gleich und der Austrittsarbeit an der emittierenden Elektrode äquivalent sein muß. In der Tat gelang es den genannten Forschern bei Vernachlässigung der Voltapotentiale nicht, einen deutlichen Materialeinfluß der Anode festzustellen, und so lehren bisher diese Versuche nur, daß eine vom Elektronendurchgang herrührende Erwärmung in der Größenordnung der Austrittswärme wirklich vorhanden ist, ohne weitere Schlüsse zuzulassen. Es ist zu hoffen, daß sich die Bestimmung der Voltadifferenzen im Vakuum so weit fördern läßt, daß diese Versuche einwandfrei gedeutet oder mit Erfolg wieder aufgenommen werden können.

III. Teil.

Die Bewegung der ausgesandten Elektronen im Vakuum.

Wie innerhalb des Metalls und beim Durchgang durch die Oberfläche die Bewegungen und die potentielle Energie der Elektronen beschaffen sind, können wir — das wird aus der Zusammenstellung der hierher gehörigen Arbeiten klar geworden sein — nur in groben und unsicheren Umrissen erkennen. Es war deshalb erklärlich und notwendig, daß sich die Erforschung der Elektronenemission neben diesem hohen Ziel zu gegebener Zeit ein bescheideneres steckte: die Bewegungen der ausgesandten Elektronen nach ihrem Austritt aus dem Metall, im vollkommenen Vakuum, gründlich nach allen Richtungen hin zu erforschen. Daß ein Teil dieser Untersuchungen (der über Raumladungswirkungen der übergehenden Elektronen, vgl. §§ 4 und 14) erst in die neueste Zeit fällt, ist sogar ein gewisser Anachronismus; diese Untersuchungen wären, wenigstens theoretisch, bereits vor zehn oder zwanzig Jahren möglich gewesen.

§ 13. Die Bewegung im ladungsfreien Felde. Ermittlung der Anfangsgeschwindigkeiten.

Außer der gelegentlich eingeführten mittleren kinetischen Energie ist uns in den bisher besprochenen Beziehungen nur die Gesamtzahl der pro Zeiteinheit aus der Oberflächeneinheit der glühenden Körper ausgesandten Elektronen und der von ihnen getragene Gesamt- oder Sättigungsstrom begegnet. Die Bewegung der Elektronen unmittelbar über der glühenden Fläche und im (gasfrei gedachten) Entladungsraume ist durch diese Größen noch nicht vollständig bestimmt; sie ist vielmehr bei gegebenen geometrischen Verhältnissen und angelegten Potentialen erst dann bestimmt, oder bestimmbar, wenn die Größe und Richtung der Anfangsgeschwindigkeit für alle Elektronen bekannt ist. Wie diese „Geschwindigkeitsverteilung" sich bei Strommessungen bemerkbar machen kann, erkennt man sofort, wenn man an die Auffangelektrode ein schwaches verzögerndes Potential angelegt denkt; es werden dann die Elektronen mit kleinen Anfangsgeschwindigkeiten zurückgehalten werden und der bei verschiedenen Potentialen noch übergehende Strom wird direkt ein Maß für die Geschwindigkeitsverteilung beim Austritt liefern können. Allgemein entsteht hier also die Aufgabe, aus der Geschwindigkeitsverteilung der austretenden Elektronen, der geometrischen Gestalt und dem Potential sämtlicher, Elektronen emittierenden und absorbierenden Oberflächen die nach den verschiedenen

Teilen der Auffangelektrode fließenden Ströme zu berechnen und umgekehrt.

In dieser Allgemeinheit ist das Problem (ohne Berücksichtigung der Raumladungswirkungen) 1909 von O. W. Richardson[61]) in Angriff genommen worden, der den auf das Flächenelement einer Auffangelektrode auftreffenden Elektronenstrom als Funktion der Bahn- und Flächengleichungen und der Geschwindigkeitsverteilung der austretenden Elektronen darstellt. Im einfachsten Fall der einander gegenüberstehenden ebenen Platten, von denen die eine (A) die Elektronen emittiert, die andere (B) absorbiert (Richardson[62]), 1908), ist es nur nötig, das Energieprinzip anzuwenden, um aus der Geschwindigkeitsverteilung an der Platte A die Zahl und Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen an jeder Stelle des Entladungsraumes zu berechnen, falls von Raumladungswirkungen, wie immer in diesem Paragraphen, abgesehen wird.

Ist die anfängliche Geschwindigkeitsverteilung die Maxwellsche und ist ein verzögerndes Feld angelegt, so gilt für jede parallel zu A und B im Entladungsraum gelegte Ebene, die gegen A den Potentialunterschied V besitzt (verzögernde Potentiale positiv gerechnet), der Satz, daß die Geschwindigkeitsverteilung der in der Richtung von A nach B fließenden Teilchen dieselbe ist wie über A; die Stromdichte i ist bestimmt durch die Gleichung

$$i = s \cdot e^{-\frac{\varepsilon V}{KT}}, \tag{28}$$

wobei T die Temperatur der aussendenden Elektrode bedeutet. Diese Gleichung gilt speziell auch für die Platte B, wobei für V der gesamte Potentialunterschied zwischen A und B zu setzen ist. s ist als Sättigungsstrom aufzufassen; falls Gleichung (28) unter allen Umständen gälte, müßte stets bei $V = 0$ Sättigung erreicht sein.

An Stelle von Gleichung (28) tritt in dem von W. Schottky[63]) (1913) behandelten Fall eines dünnen Drahtes im koaxialen Zylinder die etwas kompliziertere Beziehung

$$i = s \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(e^{-\frac{\varepsilon V}{KT}} \sqrt{\frac{\varepsilon V}{KT}} + \int_{\sqrt{\frac{\varepsilon V}{KT}}}^{\infty} e^{-x^2} dx \right), \tag{29}$$

und für eine punktförmige Elektronenquelle in einer kugelförmigen Auffangelektrode gilt ein ähnliches Gesetz[64]); der rapide Abfall des Stromes mit wachsendem Gegenpotential ist hier noch etwas mehr ver-

zögert, indem die erste Potenz von $\frac{\varepsilon V}{KT}$ als Faktor im ersten Glied auftritt. Immer bleibt aber das Exponentialglied das Wesentliche; es bedingt bei einem Gegenpotential von 2 bis 3 Volt in allen Fällen ein praktisch vollkommenes Verschwinden des übergehenden Stromes.

Die Gleichungen (28) und (29) gestatten nun eine experimentelle Prüfung der Frage, ob die austretenden Elektronen, wie dort angenommen, dem Maxwellschen Verteilungsgesetz gehorchen. Die von O. W. Richardson und F. Brown[62, 65]) angestellten Versuche (1908/09), denen Gleichung (28) zugrunde liegt, scheinen die Frage für *Pt* in durchaus bejahendem Sinne entschieden zu haben. Die emittierende Fläche bestand bei diesen Versuchen aus einem 2×5 mm großen glühenden Platinblech, das in eine Öffnung der im übrigen kalten Platte A hineinragte; Gleichung (28) gilt unter diesen Bedingungen unverändert, wenn der Plattenkondensator breit genug ist, um das seitliche Entweichen der Elektronen zu verhindern. Der Abstand von A bis B betrug 2 mm. Die Temperatur des Platinbleches wurde in üblicher Weise in einer Widerstandsanordnung gemessen; es wurden schwache Elektronenströme ($\sim 10^{-12}$ Amp.) verwendet, die am Elektrometer abgelesen wurden. — Wurden die beobachteten Werte von $\ln i/s$ gegen V aufgetragen, so ergab sich innerhalb der Beobachtungsfehler eine gerade Linie, wie nach Gleichung (28) zu folgern. Die Steigung dieser Linie, die theoretisch durch $\frac{\varepsilon}{KT}$ gegeben ist, wurde gemessen; das Verhältnis $\varkappa$ der so berechneten Gaskonstanten K zu der wahren oder, was dasselbe ist, das Verhältnis der „berechneten" Temperatur zur wahren Temperatur des Bleches schwankte zwischen 0,78 und 1,11 bei Pt-Blechen, die gänzlich verschiedener Vorbehandlung ausgesetzt worden waren. Es scheint demnach kein Zweifel zu sein, daß hier die Geschwindigkeitsverteilung angenähert die Maxwellsche ist. Die Abweichungen können mit Oberflächenschichten zusammenhängen, die sich ja nach den Ergebnissen der Sättigungsstromuntersuchungen bei *Pt* besonders leicht bilden. Bei stärkeren Stromdichten, wie sie von mit H_2 behandelten oder mit CaO überzogenen Pt-Elektroden, sowie von erhitzter KNa-Legierung erhalten wurden, traten, vermutlich infolge des Raumladungseffektes, Abweichungen auf.

Die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen von Wolfram- und Kohlefäden wurde von W. Schottky[28]) unter Zugrundelegung der Gleichung (29) in zylindrischer Anordnung untersucht. In dem Gebiet, das von Raumladungswirkungen frei war, zeigte die beobachtete Strom-

spannungskurve völlig den berechneten Charakter. Das Verhältnis $\varkappa$ der berechneten Temperatur zur wahren schwankte bei Wolfram zwischen 1,02 und 1,23, bei Kohle zwischen 1,05 und 1,26; auch hier also mit mäßigen Abweichungen Bestätigung des Maxwellschen Verteilungssatzes.

Bei Berechnung der Beziehung (29) wird von der Annahme Gebrauch gemacht, daß auch für die seitlichen Geschwindigkeiten der austretenden Elektronen das Maxwellsche Gesetz gilt. Eine andere Beziehung, die ebenfalls eine derartige Annahme für die seitlichen Geschwindigkeiten hinzunimmt, ist bereits früher von Richardson (1908 und 1909) abgeleitet und in einer Reihe sorgfältiger Untersuchungen geprüft worden [66]). In einen Schlitz der Platte A ist hier ein schmaler Metallstreifen eingefügt, der zum Glühen gebracht wird. Die Platte B, die seitlich verschiebbar ist, besitzt einen zu dem Metallstreifen in A parallelen Schlitz, hinter dem ein Käfig zum Auffangen der durchtretenden Elektronen angebracht ist. Es wird das Verhältnis des Stromes, der durch den Schlitz in B hindurchtritt, zu dem gesamten von B aufgefangenen Strom gemessen, und zwar entweder bei stärkeren beschleunigenden Feldern oder ohne angelegtes Potential. Bei Pt schließen sich die Beobachtungen ziemlich gut an die Formeln an, die unter Voraussetzung Maxwellscher Anfangsgeschwindigkeiten berechnet sind; das Verhältnis $\varkappa$ wird etwa $= 1{,}25$. Ohne Feld zeigen sich bei größerem Winkel Abweichungen, die auf teilweise Reflexion der Elektronen an der Platte B zurückgeführt werden.

Bei allen diesen Messungen ist die Spannung V bestimmt durch die Summe der angelegten Spannung und des zwischen den Elektronen herrschenden Voltapotentials. Bei den Richardsonschen Messungen an Platinblechen ist das Voltapotential (bis auf thermische Glieder) dadurch eliminiert, daß auch die Auffangplatte B mit Platinfolie belegt ist. Wird eine solche Vorsichtsmaßregel nicht angewandt, so müssen alle beobachteten Stromspannungskurven, falls nur die angelegte Spannung aufgetragen wird, um den Betrag der Voltadifferenz gegen die berechneten verschoben sein. Besteht zwischen der Form der beobachteten und berechneten Kurven hinreichende Übereinstimmung, so läßt sich also umgekehrt aus der Abszissenverschiebung der (V, i) Kurve die zwischen der heißen und kalten Elektrode herrschende Voltadifferenz bestimmen. Messungen der Art sind von W. Schottky angestellt worden [63]), die erhaltenen Ergebnisse stehen durchaus im Einklang mit den gewöhnlichen Voltapotentialmessungen.

§ 14. Raumladungserscheinungen.

Erscheinungen, die auf Raumladungswirkungen der übergehenden Elektronen zurückzuführen sind, hat man wohl früher schon häufig beobachtet (vgl. z. B. eine Mitteilung von F. Soddy[29]) über das „Versagen" der Wehneltkathode im hohen Vakuum, 1907). Der erste, der derartige Erscheinungen, wenn auch nur qualitativ, im Sinne der Raumladungstheorie deutete, war wohl J. Lilienfeld[67]), der auch experimentell[68, 69]) das Gesetz fand, daß in einem gewissen Stromspannungsbereich unterhalb der Sättigung der durch das Vakuum übergehende Elektronenstrom proportional $V^{3/2}$ sei. Unabhängig hiervon wurde von C. Child[70]) (1911) eine Berechnung angestellt, die aufs engste mit den Lilienfeldschen Beobachtungen zusammenhängt. Child berechnete, freilich in Anwendung auf positive Ionen, die Raumladung, die sich zwischen ebenen Platten ausbilden muß, wenn ein unipolarer Ionenstrom übergeht, dessen Träger sich nur unter dem Einfluß des angelegten Feldes im Vakuum bewegen, und gelangte so zu der wichtigen Beziehung (30) (s. u.). In den Jahren 1912/14 wurde dann unabhängig von der früheren Literatur das Raumladungsproblem von I. Langmuir und W. Schottky noch einmal aufgenommen.

Wir betrachten wieder den einfachsten Fall der einander gegenüberstehenden unendlich ausgedehnten ebenen Platten A und B, von denen A als emittierende, B als absorbierende angenommen wird. Sämtliche Variable seien nur von x, der Entfernung von A, abhängig. Wird ein beschleunigendes Potential $\Phi > 0$ angelegt, und geht dabei ein Strom von der Flächendichte i über, so ist der Anstieg des Potentials V von A nach B nicht linear, sondern die Ladungen der übergehenden Elektronen bewirken ein „Durchhängen" der (V, x) Kurve. In einem gewissen Stromspannungsbereich (Φ, i) wird dies Durchhängen zur Folge haben, daß das Potential V in einem Teil des Entladungsraumes noch unter den Wert V_A an der Aussendeelektrode sinkt (den wir willkürlich $= 0$ annehmen). Es wird also an einer gewissen Stelle x_m ein Potentialminimum M zwischen den Elektroden auftreten und zwar, wenn der Potentialunterschied zwischen B und A genügend groß ist, in unmittelbarer Nähe von A ($x_m \backsim 0$). Da die mittlere Anfangsgeschwindigkeit der aus A austretenden Elektronen nur Bruchteile von 1 Volt beträgt, so wird ein Wert von M, der kleiner ist als 1 Volt, bereits eine ganz wesentliche Schwächung des übergehenden Stromes bewirken, da die meisten Teilchen zur Umkehr gezwungen werden. Diese Verringerung von i hat aber wieder durch

Verkleinerung der Raumladung auf die Tiefe des Minimums M Einfluß; man sieht, daß durch geringe Veränderungen von M die Entladung sich selbsttätig so reguliert, daß unmittelbar vor A der Potentialgradient $\frac{dV}{dx} = 0$ wird und das Potential M zwischen 0 und -1 bis -2 Volt variiert. Ist $|M| \ll \Phi$, $x_m \ll$ den Abstand a der Platten, so können beide Größen vernachlässigt werden und i muß gleich dem Strom sein, der, beim Anfangsgradienten $\frac{dV}{dx} = 0$, infolge der von ihm bedingten Raumladung in B, das Potential Φ herstellt. Eine weitere Vernachlässigung besteht darin, daß die Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen $= 0$ gesetzt wird. Streng genommen wäre eine mittlere Anfangsgeschwindigkeit im Potentialminimum M einzusetzen; da diese aber nach § 13 gleich der mittleren Anfangsgeschwindigkeit in A, also nur ein Bruchteil von 1 Volt ist, so begeht man, wie die genaue Rechnung zeigt, nur einen kleinen Fehler, falls $\Phi \gg 1$ Volt ist.

Das Potential Φ, das man anlegen muß, um den Strom i überzuleiten, berechnet man mit diesen Vernachlässigungen folgendermaßen. Die Geschwindigkeit q der Elektronen ist nach dem Energiesatz gegeben durch

$$q^2 = 2\gamma V \left[\gamma = \frac{\varepsilon}{\mu}\right].$$

Die räumliche Ladungsdichte wird

$$\varrho = \frac{i}{q} = \frac{i}{\sqrt{2\gamma V}}$$

(ϱ und i absolut genommen). Nach der Poissonschen Gleichung ist aber, falls wir elektrostatische Einheiten einführen und die Vorzeichendefinition berücksichtigen,

$$\triangle V = \frac{d^2 V}{dx^2} = 4\pi\varrho = \frac{4\pi i}{\sqrt{2\gamma V}}.$$

Unter Einführung der Anfangsbedingungen

$$V = 0, \; \frac{dV}{dx} = 0 \text{ für } x = 0$$

erhalten wir für das Potential $V_B = \Phi$ durch zweimalige Integration und Auflösung nach i

$$i = \frac{\sqrt{2\gamma}}{9\pi a^2}\Phi^{3/2} \tag{30}$$

oder nach Einsetzen des Wertes von γ für Elektronen und Reduktion auf Volt und Ampere

$$i_{\mathrm{Amp}} = \frac{2{,}33 \cdot 10^{-6}}{a^2} \Phi^{3/2}_{\mathrm{Volt}}. \tag{30'}$$

Bei einem Plattenabstand a von einigen Zentimetern ist es also im vollkommenen Vakuum z. B. unmöglich, bei einer Spannung von 10 Volt Ströme zu erhalten, die die Größenordnung von 1 Milliampere übersteigen.

Bedeutend besser als der Fall der ebenen Platten ist dem Experiment zugänglich der Fall des dünnen Drahtes im koaxialen Zylinder. Für diesen Fall haben I. Langmuir[6, 7]) und W. Schottky[72]) folgende mit ähnlichen Vernachlässigungen geltende Annäherungsformel aufgestellt:

$$i = \frac{2\sqrt{2\gamma}}{9R} \Phi^{3/2}, \tag{31}$$

wobei i den Strom pro Zentimeter Glühfaden, R den Zylinderradius bedeutet. Für Elektronen wird

$$i_{\mathrm{Amp.}} = \frac{1{,}465 \cdot 10^{-5}}{R} \Phi^{3/2}_{\mathrm{Volt}}. \tag{31'}$$

Gleichung (31′) ist von I. Langmuir[6, 7, 8]) und S. Dushman[71]) an Wolframfäden zwischen 30 und 1200 Volt und von W. Schottky[72]) an Wolfram-, Tantal- und Kohlefäden in Zylindern verschiedener Weite zwischen 0 und 11 Volt experimentell geprüft und nach Beseitigung der positiven Ionen innerhalb der erwarteten Grenzen vollkommen bestätigt worden. Desgleichen wurde Gleichung (31) von W. Schottky[73]) an positiven Ionen von glühender Kohle geprüft und auch hier annähernd bestätigt; man hat in diesen Gleichungen direkt ein Mittel, die spezifische Ladung der übergehenden Ionen zu bestimmen. Den Einfluß der Raumladungswirkung auf eine bei konstantem Potential aufgenommene Strom-Temperaturkurve hat I. Langmuir[7]) diskutiert. Langmuir hat ferner darauf hingewiesen[7]), daß, solange keine Sättigung erreicht ist, die Proportionalität des Stromes mit $\Phi^{3/2}$ nicht nur bei symmetrischen Elektroden gilt, sondern ganz allgemein, falls an der emittierenden Elektrode Anfangsgradient und Anfangsgeschwindigkeit $= 0$ sind. Außer auf den oben angeführten Differentialgleichungen beruht dies auf dem Satze, daß sich die Bahnen der Elektronen nicht ändern, wenn der Potentialgradient im ganzen Raum um den gleichen Bruchteil variiert.

Noch nicht völlig geklärt sind die Verhältnisse, die bei den Versuchen I. Lilienfelds[69, 74]) bei hohen Spannungen starke Abweichungen

vom $\Phi^{3/2}$-Gesetz bedingen. Nach Lilienfeld wird von einer gewissen Stromstärke und Spannung an, selbst im besten Vakuum, der Potentialgradient im Rohr konstant und der übergehende Strom proportional $\alpha\left(\frac{dV}{dx}\right)^2+\beta$, wo α und β Konstanten sind. $\frac{dV}{dx}$ wird durch Sondenmessung bestimmt, was im rein unipolaren Strom bedenklich ist (vgl. § 4); die Maßnahmen zur Verhinderung der Gasabgabe von den Gefäßwänden sind vielleicht besser als bei Langmuir, die zur Reinigung der Anode anscheinend nicht so gut.

Dem eben besprochenen Grenzfall des stationären Stromes steht in der Raumladungstheorie der unipolaren Ionen im Vakuum gegenüber der Fall des vollständigen thermischen Gleichgewichts, wobei die Gasgesetze für die Ionen als gültig angenommen werden können. Es gilt dann für die Konzentration und demnach auch für die Ladungsdichte der Ionen im Vakuum, falls für $V=0$ $\varrho=\varrho_0$ gesetzt wird, nach Gleichung (7)

$$\varrho=\varrho_0\cdot e^{-\frac{\varepsilon V}{KT}}. \tag{7'}$$

Dazu kommt noch die Poissonsche Gleichung. Im Fall der ebenen Platten lassen sich diese Gleichungen einfach integrieren, und man erhält:

$$V=\frac{KT}{\varepsilon}\ln\left\{1+\operatorname{tang}^2\left(\sqrt{\frac{2\pi\varepsilon}{KT}\varrho_0}\,x\right)\right\}, \tag{32}$$

wobei ϱ_0 die Ladungsdichte im Potentialminimum

$$\left(V=0,\ \frac{dV}{dx}=0\right),$$

x den Abstand von der Ebene $V=0$ bedeutet. Ob das Potentialminimum reell ist, d. h. zwischen A und B liegt, oder außerhalb, läßt sich aus den Anfangsbedingungen und den Gleichungen (7') und (32) ohne Schwierigkeit diskutieren; auch geht aus diesen Gleichungen hervor, daß, unabhängig von der über A und B herrschenden Ladungsdichte, die Ladungsdichte in einiger Entfernung von den Platten einen gewissen für meßbare Entfernungen sehr kleinen Grenzwert nicht übersteigen kann, der gegeben ist durch

$$\varrho=\frac{\pi KT}{16\,d^2\sqrt{\varepsilon}}$$

(d Entfernung von der nächsten emittierenden Platte). Es folgt daraus z. B., daß sich in einer Entfernung von 1 cm von den emittierenden Platten höchstens noch 120 T Elektronen im Kubikzentimeter vorfinden können.

Nicht enthalten ist in (32) der bereits 1903 von **Richardson**[75]) behandelte Spezialfall, wo im Unendlichen $\frac{dV}{dx}$ und $\varrho = 0$ wird.

Werfen wir schließlich noch einen Blick auf die gemischt statisch-stationären Raumladungsprobleme. Solche treten auf, wenn an die Auffangelektrode ein verzögerndes Potential angelegt wird, so daß nur ein Teil der Elektronen übergeht, während ein anderer Teil zur Aussendeelektrode zurückkehrt. Es handelt sich da hauptsächlich um die für die Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung wichtige Frage, bei welchem verzögernden Potential an Stelle des ständigen Potentialabfalls von A nach B ein Minimum an der **Auffangelektrode** B auftritt. Dieses „Grenzpotential" ist von **W. Schottky** für zylindrische Anordnung angenähert berechnet worden[76]). Es kann bei stärkerer Emission unter Umständen über 1 Volt betragen, so daß unterhalb dieser Spannung eine ganz falsche Geschwindigkeitsverteilung vorgetäuscht wird. Der Vergleich der für zylindrische Anordnung berechneten Stromspannungskurve bei verzögernden Potentialen (Gleichung (29)) mit den beobachteten Kurven zeigte[63]), daß die Raumladungswirkung durchweg in der Nähe der berechneten Grenzpotentiale einsetzt.

Eine andere Anwendung finden derartige Berechnungen bei der genaueren Ermittlung der bei beschleunigendem Potential übergehenden stationären Ströme. Sie dienen dann hauptsächlich dazu, den Abstand des erwähnten Potentialminimums von der Aussendeelektrode zu bestimmen, während dessen Tiefe durch das Verhältnis des übergehenden Stromes zum Sättigungsstrom gegeben ist. Man erhält so[77]) einige Korrektionsglieder für die Gleichung (30) und (31) und eine Übersicht über die Genauigkeit der Berechnung, was besonders im Hinblick auf eine Bestimmung von $\frac{\varepsilon}{\mu}$ aus diesen Formeln von Wichtigkeit ist.

§ 15. Einfluß äußerer Felder auf die Austrittsarbeit.

Nach § 7 haben wir Grund zu der Annahme, daß die Austrittsarbeit, die die Elektronen zu leisten haben, nicht durchweg in Gebiete fällt, die durch die Leitfähigkeit des Metalls vor äußeren Einwirkungen geschirmt sind. Nach den Vorstellungen **Lenards**, **J. J. Thomsons** und **Debyes** ist sicher wenigstens **ein** Teil der Austrittsarbeit in das Vakuum verlegt: die elektrostatische Bildkraft, der das Elektron bei seinem Austritt infolge der an der Oberfläche des Metalls influenzierten Gegenladung unterworfen ist, und die sich mit einem merkliche Wir-

kungen bedingenden Betrage bis in die Entfernung von etwa 1 μ von der Oberfläche erstreckt[37]. In einem solchen Bereich ist aber bei starken angelegten Spannungen der vom äußeren Feld bewirkte Potentialunterschied gegenüber der Metalloberfläche nicht mehr gegen die von der Bildkraft herrührenden Potentialunterschiede zu vernachlässigen; mit anderen Worten, es ist eine teilweise Aufhebung der Bildkraft durch hohe Spannungen möglich[78].

Wir betrachten das Feld zwischen zwei unendlich ausgedehnten parallelen Ebenen A und B. Ist kein äußeres Feld angelegt, so wirkt auf ein Elektron in unmittelbarer Nähe von A nur das Bildpotential $\frac{\varepsilon}{4x}$, und zwar gilt dies sicher bis zu Entfernungen $x > 10^{-6}$ bis 10^{-7} cm von A. Wird ein äußeres Potential Φ angelegt, das die Elektronen von A nach B beschleunigt, so ist das gesamte in der Nähe von A auf ein Elektron wirkende Potential gegeben durch

$$V = \frac{\varepsilon}{4x} + \frac{d\Phi}{dx} \cdot x.$$

In einer Entfernung

$$x_m = \sqrt{\frac{\varepsilon}{4\frac{d\Phi}{dx}}}$$

heben die von der Bildkraft und dem äußeren Potential herrührenden Felder sich gegenseitig auf; es ist dort $\frac{dV}{dx} = 0$, und das Potential V erreicht einen Minimalwert

$$M = \sqrt{\varepsilon \frac{d\Phi}{dx}}, \tag{34}$$

der für einwertige Ionen ($\varepsilon = 4{,}78 \cdot 10^{-10}$) in Voltzählung gegeben ist durch

$$M_{\text{Volt}} = 3{,}79 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{d\Phi_{\text{Volt}}}{dx}}. \tag{34'}$$

M bezeichnet zugleich die Verminderung der Austrittsarbeit durch das angelegte Feld; denn die Austrittsarbeit ist durch den tiefsten Wert des Potentials zwischen den Elektroden bestimmt und dieser Wert ist gleich 0, falls kein Feld angelegt wird. — Da es nicht schwierig ist, Potentialgradienten von 10^6 Volt/cm zu erzielen, so ergibt sich nach Gleichung (34), daß eine Verkleinerung der Austrittsarbeit um über $^1/_3$ Volt ohne weiteres möglich ist.

Es zeigt sich übrigens, daß dies bereits die Grenze ist, bei der

an der strengen Gültigkeit der Gleichung (34) Zweifel auftreten können. Für den Abstand x_m des Minimums von der emittierenden Fläche finden wir:

$$x_m = \frac{7 \cdot 10^{-8}}{M_{\text{Volt}}}.$$

Bei $M = {}^1/_3$ Volt würde $x_m = 2{,}1 \cdot 10^{-7}$ cm werden; in Abständen von so kleiner Größenordnung können bereits verschiedene Störungen auftreten. Einmal kann hier bereits die atomistische Struktur des Metalls eine Rolle spielen (Atomabstand 2 bis $3 \cdot 10^{-8}$ cm); ferner sind aber auch die Zeiten, während derer sich die mit Wärmegeschwindigkeit bewegten Elektronen in Abständen $< 2 \cdot 10^{-7}$ cm befinden ($\tau \sim 3 \cdot 10^{-15}$ sec), nicht mehr groß gegen die Relaxationszeit der Metalle (10^{-14} bis 10^{-15} sec) und die Schwingungsdauer der Valenzelektronen ($\sim 10^{-14}$ sec), während natürlich für größere Abstände diese Bedingungen erfüllt sind. Endlich ist noch eine Rauhigkeit der Metalloberfläche, die verschiedene Werte von $\frac{d\Phi}{dx}$ an verschiedenen Punkten bedingt, zu berücksichtigen. Es ist klar, daß bei dem jeweils angelegten Feld nur solche Erhebungen und Vertiefungen der Oberfläche in Betracht kommen, die von der Größenordnung von x_m sind. Nun kann man zwar bestenfalls hoffen, die Ungleichheiten einer metallischen Oberfläche auf einige $\mu\mu$ zu reduzieren, aber weiter wohl kaum. Es mag also der strengen Gültigkeit der Gleichung (34) bei $M \sim {}^1/_3$ Volt eine Grenze gesetzt sein. Wäre es möglich, M als Funktion von $\frac{d\Phi}{dx}$ (bzw. eines Mittelwertes davon) noch in einem weiteren Bereich empirisch zu erforschen, so würde dadurch direkt eine Differentialgleichung für das Austrittspotential an der Metalloberfläche gegeben sein, die über die Natur der dort waltenden Kräfte wichtige Aufschlüsse liefern könnte.

Wir wenden nun Gleichung (34) auf die Elektronenemission der Metalle an. Nach § 13 folgen die ohne Aufhebung der Bildkraft in das Vakuum austretenden Elektronen ziemlich genau dem Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz; nehmen wir an, daß dies auch bei teilweiser Aufhebung der Austrittsarbeit noch der Fall ist*), so führen analoge Betrachtungen wie in § 13 (Gleichung 28)) zu der Be-

*) Man hat zunächst damit zu rechnen, daß die aus dieser Voraussetzung und Gleichung (7') sich ergebenden Anreicherungen der Elektronen in der Bildkraftsphäre ihrerseits wieder Abweichungen vom Bildpotential bedingen. Dies ist aber, wie eine quantitative Überlegung zeigt, innerhalb weiter Grenzen nicht merklich von Bedeutung.

ziehung zwischen normalem Sättigungsstrom s und dem durch starke Felder erzwungenen Strom z

$$z = s \cdot e^{\frac{\varepsilon M}{KT}} = s \cdot e^{\frac{\varepsilon^{3/2}}{KT}\sqrt{\frac{d\Phi}{dx}}}$$

oder, für Elektronen:

$$z = s \cdot e^{\frac{4,39}{T}\sqrt{\frac{d\Phi}{dx}\text{Volt}}}. \qquad (35)$$

Falls x_m klein gegen den Krümmungsradius der Oberfläche ist, was meistens der Fall sein wird, gelten diese Formeln ganz allgemein für beliebig gestaltete Oberflächen; es ist dann $\frac{d\Phi}{dx}$ gleich dem Potentialgradienten an der emittierenden Elektrode zu setzen. Für einen Draht (Radius r) im koaxialen Zylinder (Radius R) gilt wegen

$$\frac{d\Phi}{dx} = \frac{\Phi}{r \ln \frac{R}{r}}$$

$$z = s \cdot e^{\frac{4,39}{T}\sqrt{\frac{\Phi\,\text{Volt}}{r \ln \frac{R}{r}}}}. \qquad (36)$$

Ein Versuch, diese Gleichung zu prüfen, wurde mit einem Wolframfaden von 40 μ Dicke unternommen; bei 5000 Volt angelegter Spannung gelang es hierbei, Potentialgradienten bis $\frac{1}{2} \cdot 10^6$ Volt unmittelbar am Draht zu erreichen. Da $T = 1300^0$ war, mußte der Strom hierbei etwa auf das Zehnfache seines normalen Wertes steigen. In der Tat wurde ein derartiger Anstieg beobachtet, obgleich durch die Reinheit des Vakuums Ionisationswirkungen und die Möglichkeit sekundärer Erhitzung durch auftreffende Kanalstrahlteilchen ausgeschlossen waren. Wurde $\ln \frac{z}{s}$ gegen $\sqrt{\Phi}$ aufgetragen, so ergab sich zwischen 100 und 5000 Volt in Übereinstimmung mit (36) eine gerade Linie, deren Steigung nur um 20 Proz. von der berechneten abwich, was durch eine Unvollkommenheit der Anode hinreichend erklärt werden konnte. Bis zu dem hier erreichten Wert $M = 0,27$ Volt und $x_m = 2,6 \cdot 10^{-7}$ cm scheinen also die Voraussetzungen der Gleichung (36) im wesentlichen zuzutreffen.

Würden sich diese Versuche, was nicht unmöglich scheint, mit Fäden von 1 μ Dicke und darunter ausführen lassen, so dürfte man erwarten, durch hohe Spannungen auch bei Zimmertemperatur noch größere Elektronenmengen aus dem Draht herausziehen zu können. Ganz ähnliche Versuche, bei denen ein hoher Wert des Potential-

gradienten durch starke Annäherung der Elektroden erreicht wird, liegen bereits in größerer Zahl vor: Untersuchungen von Earhart, Kingsley, Hoffmann u. a. über „Funkenpotentiale" bei sehr kleinen Abständen; endlich direkte Strommessungen im Vakuum von F. Rother [79]) bei Abständen von 20—280 $\mu\mu$ und geringen angelegten Spannungen. Alle diese Messungen haben dargetan, daß bei Potentialgradienten von 10^6 Volt/cm eine besondere von der Anwesenheit von Gas und Staubteilen unabhängige Form der elektrischen Entladung eintritt, die vermutlich von Elektronen getragen wird. Nun ist allerdings nach den vorangehenden Betrachtungen anzunehmen, daß bei einem derartigen Potentialgradienten die Austrittsarbeit nur um einen kleinen Teil, etwa $^1/_3$ Volt, verringert wird, und es folgt aus der Kombination von Gleichung (1) mit (35), daß die unter diesen Umständen erzielbaren Ströme noch ungeheuer weit unter der Grenze der Meßbarkeit liegen. Berücksichtigen wir jedoch, daß unter diesen Bedingungen x_m unter 1 $\mu\mu$ sinkt, und daß mit Unebenheiten von mindestens dieser Größe auf der Fläche zu rechnen ist, so ergibt sich, daß für einzelne Punkte der Fläche der Potentialgradient auf ein Vielfaches des Durchschnittswertes steigen kann, und das genügt dann allerdings vollständig, um nahezu die ganze Austrittsarbeit aufzuheben, wenn sie überhaupt im wesentlichen in den Außenraum fällt. Für diese Erklärung spricht z. B. die große Abhängigkeit des übergehenden Stromes von der Güte der Politur [79]) und die geringe Veränderlichkeit des Stromes innerhalb eines gewissen Bereiches. Dieser „Spitzeneffekt" wird übrigens bei äußerst schwachen Strömen eine größere Rolle spielen als bei den etwas höheren Stromdichten ($\sim 10^{-7}$ Amp.), wie sie bei dem geschilderten Zylinderversuch benutzt sind.

Soviel wird jedenfalls bereits heute als experimentell sicher gestellt gelten können, daß eine teilweise Aufhebung der Austrittsarbeit durch äußere Felder möglich ist. Daraus können wir aber zum Schluß eine Folgerung über die Reflexion und Emission der mit kleinen Geschwindigkeiten die Metalloberfläche passierenden Elektronen ableiten, die für viele der besprochenen Erscheinungen wichtig ist. Läßt sich nämlich zeigen, daß ein wesentlicher Teil der Austrittsarbeit geleistet wird, nachdem das austretende Elektron seinen letzten Zusammenstoß mit einem Teilchen des Metalls gehabt hat, so folgt umgekehrt für ein eintretendes Elektron, daß es einen beschleunigenden Potentialfall von einigen Volt durchlaufen muß, ehe es durch Zusammenstoß mit einem Metallteilchen zur Umkehr gebracht werden kann. Beträgt nun seine eigene Anfangsenergie nur einen Bruchteil von 1 Volt (entsprechend

der mittleren Wärmeenergie), so genügt, wie man erkennt, für das auftreffende Elektron die Abgabe eines geringen Bruchteils der erworbenen lebendigen Kraft beim Zusammenstoß, um seinen Wiederaustritt aus der Anziehungssphäre des Metalls zu verhindern. Die Wahrscheinlichkeit der Absorption ist also viel größer als die der Reflexion. Damit ist aber wegen des bekannten Zusammenhanges zwischen Reflexion, Absorption, Emission und „schwarzer Strahlung", der auch bei der thermischen Elektronenaussendung gilt, die Zulässigkeit der Annahme verbürgt, daß die Zahl und Bewegung der austretenden Elektronen sich bei stationärer Strömung ebenso berechnen läßt wie im thermischen Gleichgewicht.

(Eingegangen 8. Februar 1915.)

Bericht über neuere Fortschritte in der Untersuchung des langwelligen ultraroten Spektrums.

Von **Erik Liebreich.**

Mit 5 Figuren.

Literatur.

1. M. Melloni, Ann. Chim. Phys. **48**, 1831.
2. G. P. Langley, Wied. Ann. **22**, 598, 1884.
3. — Phil. Mag. (I). **26**, 1888.
4. P. Q. Desains u. P. Curie, C. R. **90**, 1506, 1880.
5. H. Rubens, Über Dispersion ultraroter Strahlen. Wied. Ann. **45**, 238, 1891.
6. Du Bois, Reflexion und Transmission des Lichtes durch gewisse äolotrope Gebilde. Wied. Ann. **46**, 542, 1892.
7. Du Bois u. Rubens, Polarisation ungebeugter ultraroter Strahlung durch Metalldrahtgitter. Wied. Ann. **49**, 593, 1893.
8. H. Rubens, Prüfung der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel. Wied. Ann. **53**, 267, 1894.
9. F. Paschen, Über die Dispersion des Fluorits im Ultrarot. Wied. Ann. **53**, 301, 1894.

9a. — Über die Dispersion des Steinsalzes im Ultrarot. Wied. Ann. **53**, 337, 1894.

10. H. Rubens, Die Ketteler-Helmholtzsche Dispersionsformel. Wied. Ann. **54**, 476, 1895.

11. F. Paschen, Dispersion und Dielektrizitätskonstante. Wied. Ann. **54**, 668, 1895.
12. H. Rubens u. E. F. Nichols, Versuche mit Wärmestrahlen von großer Wellenlänge. Wied. Ann. **60**, 418, 1897.
13. H. Rubens u. A. Trowbridge, Beitrag zur Kenntnis der Dispersion und Absorption der ultraroten Strahlen in Steinsalz und Sylvin. Wied. Ann. **60**, 724, 1897.
14. H. Rubens u. E. Aschkinaß, Die Reststrahlen von Steinsalz und Sylvin. Wied. Ann. **65**, 241, 1898.
15. — — Isolierung langwelliger Wärmestrahlen durch Quarzprismen. Wied. Ann. **67**, 459, 1899.
16. H. Rubens, Die Reststrahlen des Flußspates. Wied. Ann. **69**, 576, 1899.
17. E. Hagen u. H. Rubens, Das Reflexionsvermögen einiger Metalle für ultraviolette und ultrarote Strahlen. Ann. d. Phys. **8**, 1, 1902.
18. — — Das Emissionsvermögen der Metalle für lange Wellen. Sitzber. Akad. d. Wiss. Berlin 410, 1903.
19. — — Über Beziehungen des Reflexions- und Emissionsvermögens der Metalle zu ihrem elektrischen Leitvermögen. Ann. d. Phys. **11**, 873, 1903.
20. — — Emissionsvermögen und elektrische Leitfähigkeit der Metallegierungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **6**, 128, 1904.
21. Du Bois u. H. Rubens, Über Polarisation langwelliger Wärmestrahlen durch Drahtgitter. Verh. d. D. Phys. Ges. **6**, 77, 1904.
22. H. Rubens, Über die Dispersion von Steinsalz und Sylvin für lange Wellen. Ann. d. Phys. **26**, 615, 1908.
23. E. Hagen u. H. Rubens, Über die Abhängigkeit des Emissionsvermögens der Metalle von der Temperatur. Sitzber. Akad. d. Wiss. Berlin 478, 1909.
24. H. Rubens u. H. Hollnagel, Messungen im langwelligen Spektrum. Sitzber. Akad. d. Wiss. Berlin 26, 1910.
25. H. Rubens u. R. W. Wood, Isolierung langwelliger Wärmestrahlung durch Quarzlinsen. Sitzber. Akad. d. Wiss. Berlin 1122, 1910.
26. E. Hagen u. H. Rubens, Über die Änderung des Emissionsvermögens der Metalle mit der Temperatur im kurzwelligen ultraroten Spektrum. Sitzber. Akad. d. Wiss. Berlin 467, 1910.
27. H. Rubens u. O. v. Baeyer, Über eine äußerst langwellige Strahlung des Quecksilberdampfes. Sitzber. Akad. d. Wiss. Berlin 339, 1911.
28. — Über die Energieverteilung der von der Quarzquecksilberlampe ausgesandten langwelligen Strahlung. Sitzber. Akad. d. Wiss. Berlin 666, 1911.
29. H. Rubens u. H. v. Wartenberg, Absorption langwelliger Wärmestrahlen in einigen Gasen. Phys. Ztschr. **12**, 1080, 1911.
30. Du Bois u. H. Rubens, Polarisation langwelliger Wärmestrahlung durch Hertzsche Drahtgitter. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 431, 1911.
31. H. Rubens, Über die Absorption des Wasserdampfs und über neue Reststrahlengruppen im Gebiete der großen Wellenlängen. Sitzber. d. Akad. d. Wiss. Berlin 513, 1913.

32. H. Rubens u. H. v. Wartenberg, Beitrag zur Kenntnis der langwelligen Reststrahlen. Sitzber. d. Akad. d. Wiss. Berlin 169, 1914.

33. H. Rubens u. K. Schwarzschild, Sind im Sonnenspektrum Wärmestrahlen von großer Wellenlänge vorhanden? Sitzber. d. Akad. d. Wiss. Berlin 702, 1914.

34. H. Rubens, Über Reflexionsvermögen und Dielektrizitätskonstante isolierender fester Körper und einiger Flüssigkeiten. Sitzber. d. Akad. d. Wiss. Berlin 4, 1915.

Mit den im Jahre 1884 veröffentlichten Messungen Langleys [2], welche die Kenntnis des Spektrums nach der langwelligen Seite hin, bis zu 5,3 μ erweiterten, war eine neue Epoche für die Erforschung der Wärmestrahlung angebahnt worden. Die Untersuchungen Langleys bildeten durch die Verbesserung der experimentellen Methoden die Grundlage für die spätere Forschung. Als Meßinstrument zur Untersuchung der Wärmestrahlung verwendete Langley ausschließlich das Bolometer; das gewöhnliche Spektrometer, wie es für Untersuchungen im sichtbaren Spektrum Verwendung findet, wurde durch besonders geeignete, mit Spiegeln versehene Spektrometer ersetzt. Als Prismensubstanz bediente sich Langley des auch von Melloni [1] schon früher benutzten Steinsalzes, welches in dem dem sichtbaren Gebiet sich anschließenden Teile des Ultrarots keine Absorptionsbande besitzt. Aus dem Spektrum, das er durch ein solches Prisma erhielt, blendete er Streifen heraus — eine dem Prinzip nach schon vordem von P. Desains und P. Curie [4] angewandte Methode — und stellte deren mittlere Wellenlänge durch Beugungsgitter fest; er erhielt auf diese Weise die Wellenlänge als Funktion des prismatischen Ablenkungswinkels.

Die Erschließung des ultraroten Spektrums konnte in der Folge weiter fortgesetzt werden. Im Jahre 1894 gelang es Paschen [9] unter Verwendung eines Fluoritprismas bis zu 9,3 μ und im Jahre 1897 Rubens und Trowbridge [13] unter Benutzung von Steinsalz- und Sylvinprismen und Verwendung spitzwinkeliger Prismen bis zu 23 μ vorzudringen. Hiermit war die Kenntnis des kontinuierlichen Spektrums um das mehr als 39fache der Wellenlänge der gelben Natriumlinie erweitert worden.

Ein weiteres kontinuierliches Vordringen erwies sich jedoch zunächst auf dem beschriebenen Wege als unmöglich, da Substanzen, welche die Wärmestrahlung noch weiter als Sylvin hindurchlassen, nicht bekannt waren. Mit 23 μ ist beim Sylvin die äußerste Grenze der Brauchbarkeit als Prismensubstanz schon erreicht; bei Steinsalz und Fluorit liegen diese Grenzen sogar bei noch kürzeren Wellen-

längen, nämlich bei ungefähr 15 μ und 9 μ. Es ist indes eine interessante Tatsache, daß gerade die störenden Absorptionsgebiete, die eine weitere Verwendung der genannten Materialien als Prismensubstanz unmöglich machen, den Schlüssel zu noch weiterem Vordringen im Wärmestrahlungsgebiet der Forschung in die Hand gegeben haben.

Die Tatsache, daß Substanzen für die elektromagnetische Strahlung Absorptionsgebiete besitzen, bietet für die Forschung durchaus nichts Überraschendes. Im Gegenteil hatte schon Sellmeier darauf aufmerksam gemacht, daß die Dispersion durchsichtiger Medien durch ihre Absorptionsgebiete charakterisiert sei und daß sich die Lage der selektiven Absorptionsstreifen sogar aus dem Gange der Dispersion berechnen lasse. Die weitere Verfolgung dieses Gedankens führte zu den bekannten Dispersionsformeln von Ketteler und Helmholtz. Während nämlich der einfache, empirisch gefundene Ausdruck:

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2}$$

für nur solche Substanzen Gültigkeit besitzt, bei denen der Verlauf der Dispersion durch ein einziges im Ultraviolett befindliches Absorptionsgebiet bestimmt ist, berücksichtigt die Kettelersche Formel:

$$n^2 = a^2 + \Sigma \frac{M_i}{\lambda^2 - \lambda_i^2}$$

den Fall, daß auch im Ultrarot Absorptionsgebiete vorhanden sind; λ_i bezeichnet die Wellenlänge, bei welcher der Absorptionsstreifen liegt, a bedeutet den Brechungsexponenten für unendlich lange Wellen.

Nach unserer heutigen Anschauung, welche sich vor allem auf die Arbeiten von Drude stützt, werden die Absorptionsgebiete durch die Eigenschwingungen der in den Substanzen enthaltenen, zu ihrem Aufbau gehörenden elektrisch geladenen Teilchen bedingt, und zwar nehmen wir als Entstehungsursache des ultravioletten Absorptionsgebietes Eigenschwingungen der durch quasielastische Kräfte an die Atome gebundenen Elektronen, als Entstehungsursache der ultraroten Absorptionsgebiete die Eigenschwingungen geladener Atome oder Atomgruppen (Ionen) an. Das Vorhandensein der Absorptionsgebiete ist also auf Resonanzphänomene zurückzuführen, welche bewirken, daß ein großer Teil der einfallenden Strahlung reemittiert wird, so daß der betreffende Körper an diesen Stellen metallisch reflektiert. Diese Tatsache bildet die Grundlage einer weiteren Methode, welche Rubens in Gemeinschaft mit E. F. Nichols [12] ausarbeitete, um in das langwellige Gebiet weiter vorzudringen. Das Prinzip dieser „Reststrahlenmethode“ ist folgendes: Wird die Strahlung einer Lichtquelle auf eine

Platte, beispielsweise von Steinsalz, geworfen, so läßt diese Platte alle Wellenlängen bis zu dem Absorptionsgebiet hindurch; diejenigen Wellenlängen jedoch, die dem Maximum der Absorption entsprechen, werden auch bei ganz geringer Schichtdicke der betreffenden Substanz nicht mehr hindurchgelassen. Die diesen Wellenlängen entsprechende Energie wird nahezu völlig reflektiert, so daß das Maximum metallischer Reflexion für eine Substanz demnach annähernd mit dem Maximum der Absorption zusammenfällt. Fig. 1 zeigt eine derartige Reststrahlanordnung. Die von der Energiequelle, gewöhnlich einem Auerbrenner A ohne Zylinder, ausgehende Strahlung wird nach Durchgang durch ein Gitterspektrometer oder noch besser durch ein Quarzinterferometer (zwecks Feststellung der Wellenlänge) an den polierten Flächen P der zu unter-

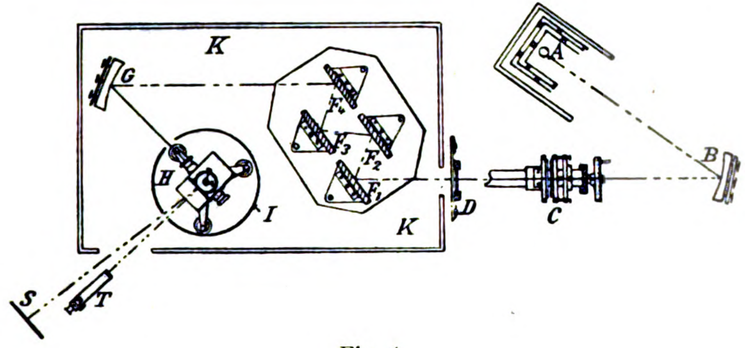


Fig. 1.

suchenden Substanz vier- oder fünfmal reflektiert und wird dann auf die Lötstelle eines Radiomikrometers konzentriert, dessen Ausschläge mit Spiegel und Fernrohr abgelesen werden. Die so erhaltene Strahlung, die „Reststrahlen", besitzen nahe bei derjenigen Wellenlänge die größte Energie, bei der das Maximum des Absorptionsstreifens der betreffenden Substanz liegt. Berechnet man aus der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel die Lage der Absorptionsstreifen für einige Substanzen, so ergibt sich ein solcher für Fluorit bei 35 μ, für Steinsalz bei 56 μ und für Sylvin bei 67 μ. Rubens und Nichols fanden experimentell mit Hilfe der Reststrahlenmethode für Fluorit 24 μ und 34 μ, für Steinsalz 52,0 μ und für Sylvin 63,4 μ, eine Übereinstimmung, welche als recht gut bezeichnet werden kann, insbesondere, wenn man berücksichtigt, daß die Dispersionstheorie das Maximum des Reflexionsvermögens bei etwas kleineren Wellenlängen erwarten läßt als das Maximum der Absorption.

Die drei soeben angeführten Daten zeigen schon, daß für die einzelnen Substanzen die Lage der Reststrahlgebiete durchaus verschieden ist. Es lag daher der Gedanke nahe, daß die Durchprüfung noch anderer Substanzen, insbesondere solcher mit höherem Molekulargewicht, es möglich machen würde, zu noch größeren Wellenlängen vorzudringen. Diese Erwartung bestätigte sich vollkommen. Es gelang in neuerer Zeit Rubens und seinen Mitarbeitern [24 u. 32], Reststrahlen von noch wesentlich größeren Wellenlängen zu isolieren. Die nachfolgende Tabelle mag eine Übersicht über einige der untersuchten Substanzen und ihre Reststrahlen geben [12, 13, 14, 16, 24, 31, 32]:

Substanz	Beobachtete mittlere Wellenlänge der Reststrahlengruppe
Steinsalz	52,0 μ
Sylvin	63,4 „
Chlorsilber	81,5 „
Kaliumbromid	82,6 „
Thalliumchlorür	91,6 „
Kaliumjodid	94,1 „
Bromsilber	112,7 „
Thalliumbromür	117,0 „
Thalliumjodür	151,8 „.

Hiermit war also ein Fortschritt in der Erschließung des ultraroten Spektrums um mehr als 2 Oktaven erreicht! Ein weiteres Vordringen zu noch längeren Wellen mit Hilfe der Reststrahlenmethode ist trotz der Feinheit der heutigen Hilfsmittel sehr schwierig wegen der geringen Energien der zur Verfügung stehenden Strahlungsquellen.

Es bietet sich jedoch noch ein anderer Weg, mittels dessen ein noch weiteres Vordringen geglückt ist. Dies ist die von Rubens und Wood [25] stammende Quarzlinsenmethode, welche auf der gleichzeitigen Benutzung der selektiven Brechung und selektiven Absorption des Quarzes beruht. Der Quarz besitzt ebenso wie die in vorstehender Tabelle aufgeführten Substanzen ein ultrarotes Absorptionsgebiet, welches schon bei 4,5 μ beginnt und sich weit in das Ultrarot hin erstreckt.

Für langwelligere Strahlung als 70 μ ist jedoch der Quarz wieder in Schichtdicken von einigen Zentimetern durchlässig.

Zugleich besitzt der Quarz in jenen Gebieten ($\lambda > 70\ \mu$) infolge seiner anomalen Dispersion einen außerordentlich hohen Brechungsexponenten; bei 63 μ besitzt er den Wert 2,19 und strebt mit wachsender Wellenlänge dem Endwert $n = 2,14$ zu [15 u. 25], der sich aus der Dielektrizitätskonstante des Quarzes $\varepsilon = 4,6$ ergibt. Für die Strahlen des kurzwelligen ultraroten Spektrums, für welche der Quarz in Schichten von einigen Millimetern noch durchlässig ist, beträgt dagegen der Brechungsexponent 1,55—1,43 und demgemäß wird z. B. die langwellige Reststrahlung von Sylvin in einem Quarzprisma wesentlich stärker als die kurzwellige sichtbare und ultraviolette Strahlung gebrochen; es besitzt daher eine Quarzlinse für die langwellige Strahlung einen viel näher zur Linse gelegenen Brennpunkt als die kurzwellige durch die Linse dringende Strahlung. Bringt man eine Quarzlinse einer Strahlungsquelle so nahe, daß ihre Entfernung etwas geringer als ihre optische Brennweite ist, so wird die kurzwellige Strahlung nach dem Austritt aus der Linse noch divergieren, die langwellige jedoch hinter der Linse vereinigt werden. Man hat dann dort ein reelles, allerdings unsichtbares Bild der Strahlungsquelle. Durch eine kleine kreisförmige Blende aus einer für die kurzwellige Strahlung undurchlässigen Substanz kann dann die langwellige Strahlung ungehindert hindurchtreten, während die kurzwelligere durch den Blendenschirm zurückgehalten wird. Um zu vermeiden, daß die kurzwellige Strahlung durch die Mitte der Linse ungebrochen in das Blendenloch tritt, wird außerdem noch der zentrale Teil der Linse durch eine Scheibe aus schwarzem Papier, welches in der Mitte der Linse aufgeklebt ist, abgedeckt. Durch Wiederholung einer derartigen Anordnung, welche Fig. 2 wiedergibt, erhält man den langwelligen Strahlungsanteil in vollkommener Reinheit. Schickt man durch eine solche Quarzlinsenanordnung die Strahlung eines Auerbrenners, so erhält man die in Fig. 3 angenähert wiedergegebene Energieverteilung mit einem Maximum (bei ungefähr 100 μ), welches nach der kurzwelligen Seite hin ziemlich schnell, nach der langwelligen Seite zu verhältnismäßig langsam abklingt. Bei Einschaltung eines Linsensystems, das einer Quarzschicht von 2 cm entspricht, ist die Strahlung diesseits von 80 μ ($\lambda < 80\ \mu$) und ebenso jenseits 180 μ ($\lambda > 180\ \mu$) kaum mehr wahrnehmbar.

*) Wasserdampf-Absorptionsbanden gestalten in Wirklichkeit die Energieverteilung wesentlich komplizierter.

Die bei Verwendung der Quarzlinsenanordnung erhaltene Strahlung hängt naturgemäß außerordentlich stark von der Emission der Lichtquelle ab. Verwendet man statt des Auerbrenners eine Quarz-Quecksilberlampe, so erhält man eine Strahlung von noch bedeutend größerer

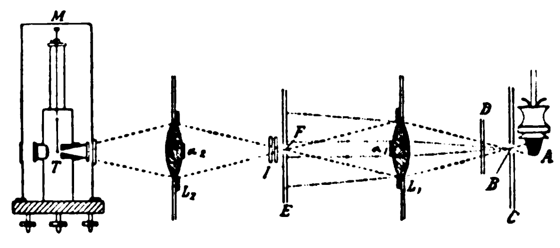


Fig. 2.

Wellenlänge als bei Anwendung des Auerbrenners. **Rubens** und **v. Baeyer** [27 u. 28] gelang auf diese Weise die Erschließung eines Wellenlängengebietes zwischen 200 und 400 μ, also eines Bereiches, dessen mittlere Wellenlänge ungefähr das 520fache der gelben Natrium-

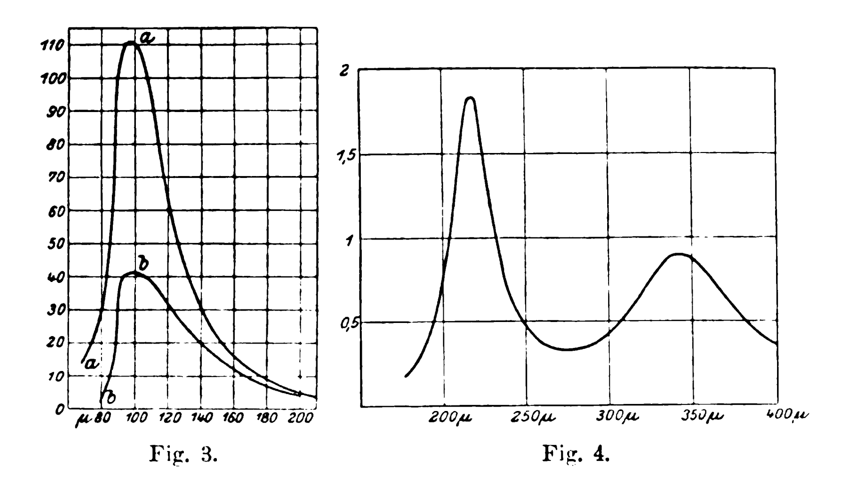


Fig. 3. Fig. 4.

linie ist. Die mit Hilfe der Quarz-Quecksilberlampe erzielte Strahlung weist zwei Maxima auf, bei 218 und bei 342 μ (Fig. 4).

Diese Strahlung ist höchst wahrscheinlich keine Temperaturstrahlung, sondern eine von dem Quecksilberdampf emittierte Lumineszenzstrahlung [28]; sie rührt demnach vermutlich nicht von neutralen Molekülen, sondern von geladenen Ionen her. Hierfür spricht vor allem die von

Rubens und v. **Wartenberg** gefundene Tatsache, daß eine Absorption des nicht leuchtenden Quecksilberdampfes für die von einer Quarz-Quecksilberlampe ausgehende Strahlung in einer Schicht von 5 cm Dicke und Atmosphärendruck noch nicht merklich ist [29]. Nach einem von F. A. **Lindemann** ausgesprochenen Gedanken kann man sich von dem Emissionsvorgang bei einer solchen Lumineszenzstrahlung von Quecksilberdampf eine Vorstellung machen, wenn man annimmt, daß die im Entladungsraum vorhandenen positiven und negativen Atomionen, soweit sie sich nach erfolgter Annäherung nicht wieder auf hyperbolischer Bahn voneinander entfernen oder bei ihrem Zusammenstoß sofort neutralisieren, wie Doppelsterne um einander rotieren, und zwar in einem gegenseitigen Abstand, welcher annähernd von derselben Größe ist, wie ihn die Moleküle des festen und flüssigen Quecksilbers besitzen. Die Vorstellung **Lindemanns** führt für die Schwingungs- oder Tourenzahl ν eines Atomions zu dem Ausdruck

$$\nu = \frac{v}{2r\pi} = \frac{e}{4\pi}\sqrt{\frac{1}{r^3 m}},$$

worin m die Masse eines Ions, v seine Geschwindigkeit, r den Radius der Bahn und e das Elementarquantum der Elektrizität in elektrostatischen Einheiten bedeutet. Setzt man

$$e = 4{,}8 \cdot 10^{-10}\ \text{S. E.}, m_{Hg} = 200 \cdot 1{,}654 \cdot 10_g^{-24} = 3{,}31 \cdot 10_g^{-22}$$

und nimmt man für die Moleküle im flüssigen Quecksilber eine tetraedrische Anordnung an, unter welcher Voraussetzung $r = 1{,}63 \cdot 10^{-8}$ cm wird, so erhält man für ν den Wert $1{,}014 \cdot 10^{12}$, entsprechend einer Wellenlänge $\lambda_1 = 296\,\mu$. Setzt man, unter Abänderung des ersten Gedankens, voraus, daß sich ein einfach geladenes (negatives) und ein doppelt geladenes (positives) Ion umkreisen, so wird ν $\sqrt{2}$ mal größer, λ also um $\sqrt{2}$ mal kleiner und man erhält $\lambda_2 = 209\,\mu$. Beide Werte liegen durchaus innerhalb des beobachteten Wellenlängenbereiches, eine Übereinstimmung, welche immerhin als recht bemerkenswert hervorzuheben ist.

Die Strahlung der Quarz-Quecksilberlampe ist die langwelligste Strahlung, die bisher isoliert werden konnte und nur etwa $2^1/_2$ Oktaven von den kürzesten von O. v. **Baeyer** erzielten elektrischen Wellen von $\lambda = 2$ mm entfernt. Der Fortschritt, der seit den **Langley**schen Arbeiten in der Kenntnis des Gebietes zwischen Lichtstrahlung und elektrischen Wellen innerhalb eines Zeitraumes von nicht ganz 30 Jahren gemacht wurde, berechtigt zu der Hoffnung, daß auch das noch fehlende Stück des ultraroten Spektrums künftig einmal der Messung zugänglich gemacht werden wird.

Ein Versuch auch in dieses noch unbekannte Gebiet einzudringen, sei, obgleich er ein negatives Ergebnis geliefert hat, des allgemeinen Interesses wegen erwähnt. Rubens und Schwarzschild [33] versuchten nämlich aus der Strahlung der Sonne mit Hilfe der Quarzlinsenmethode eine Strahlung von dem Wellenlängenbereiche zwischen 400 und 600 μ auszusondern. Eine Berechnung ergab, daß das verwendete Radiomikrometer, wenn das Bild der Sonne die Blende der

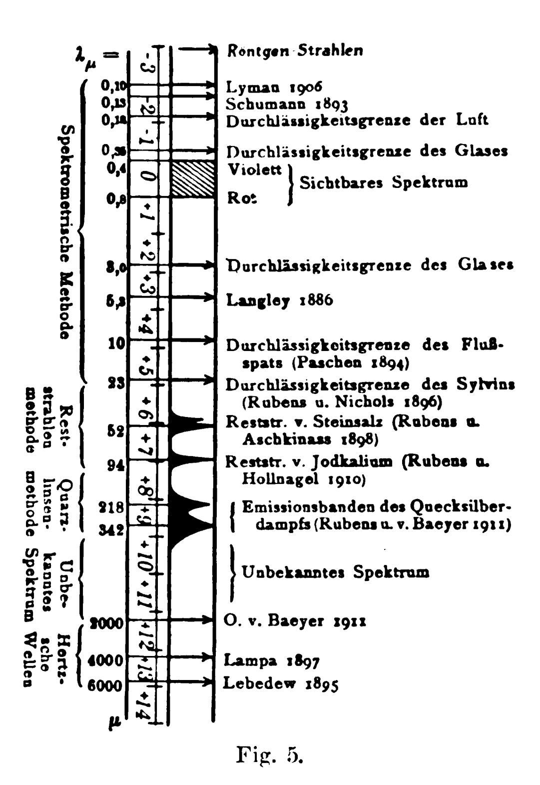


Fig. 5.

Quarzlinsenanordnung völlig ausfüllte, noch exakt meßbare Ausschläge geben müsse, welche von Strahlen dieses Spektralgebiets herrührten. Vorausgesetzt war dabei, daß die Sonne als schwarzer Körper von 6000° C und die Atmosphäre als durchlässig angenommen werden darf. Es konnte indes auch nicht einmal eine Andeutung von Ausschlägen wahrgenommen werden. Der Grund dafür ist höchst wahrscheinlich, daß der in der Atmosphäre befindliche Wasserdampf, dessen Absorptionsspektrum sehr kompliziert und bandenreich ist, auch in diesem

Wellenlängenbereich, ebenso wie in dem kurzwelligen Ultrarot unterhalb 400 μ, Absorptionsbanden besitzt, die verhindern, daß noch wahrnehmbare Beträge der Strahlung bis zur Versuchsanordnung gelangen.

Einen Überblick über das bisher Erreichte sowie über die historische Entwicklung gewährt die nebenstehende Fig. 5.

Außerordentlich wichtig und bedeutsam ist die Kenntnis des langwelligen Gebietes in Hinsicht auf die Maxwellsche elektromagnetische Lichttheorie. Diese Anschauung erfuhr bekanntlich ihre wichtigste Bestätigung durch die genialen Versuche von Heinrich Hertz; zum ersten Male konnte die Wesensgleichheit der elektrischen Wellen und Lichtstrahlen in bezug auf Brechung und Reflexion gezeigt werden.

Hiermit war zunächst wohl eine qualitative Bestätigung der Maxwellschen Theorie des Lichtes erbracht. Eine vollkommene quantitative Übereinstimmnng zwischen den aus optischen und elektrischen Versuchen gewonnenen Daten war aber erst zu erwarten, nachdem es gelungen war, das optische Spektrum bis zu den auf elektrischem Wege erzeugten Hertzschen Wellen auszudehnen. Dieses Ziel braucht jedoch noch nicht völlig erreicht zu sein, um gewisse mathematische Folgerungen der Theorie durch das Experiment zu prüfen.

Eine dieser Folgerungen ist die bekannte Beziehung zwischen Brechungsexponent und Dielektrizitätskonstante. Der Theorie nach muß die Lichtgeschwindigkeit in einem materiellen Körper im Verhältnis $\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}$ kleiner sein als im Vakuum, oder, da der Brechungsexponent das Verhältnis der Foitpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes im Vakuum und im Körper bedeutet, so muß sein:

$$n = \sqrt{\varepsilon}\,,\quad n^2 = \varepsilon.$$

Diese Beziehung kann für das sichtbare Gebiet, in dem alle Körper eine mehr oder weniger starke Dispersion besitzen, von vornherein nicht streng erfüllt sein; für gewisse Gase, welche eine sehr geringe Dispersion besitzen und welche auch im langwelligen Ultrarot, wie Rubens und v. Wartenberg [29] zeigten, keine Absorptionsgebiete aufwiesen, ist sie indes auch im sichtbaren Gebiet schon annähernd erfüllt. Derartige Gase bzw. Dämpfe sind z. B. Wasserstoff, Brom und auch trockene Luft, nicht aber der Wasserdampf, der ein äußerst bandenreiches und kompliziertes Spektrum im Ultrarot aufweist; für diesen ist demgemäß die Maxwellsche Beziehung, wie bekannt, im sichtbaren Gebiet noch nicht erfüllt.

Auch für einige flüssige Kohlenwasserstoffe kann sie schon im sichtbaren Gebiet als annähernd gültig betrachtet werden. So ist für Benzol $n_D = 1{,}482$ und $\sqrt{\varepsilon} = 1{,}480$. Eine vollkommene Übereinstimmung ist im sichtbaren Gebiet indes auch nicht zu erwarten, denn die Maxwellsche Beziehung gilt ja für den Brechungsexponenten für unendlich lange Wellen n_∞. Schon die angenäherte Übereinstimmung zwischen den Brechungsexponenten dieser Kohlenwasserstoffe im sichtbaren Gebiet und der Quadratwurzel aus ihrer Dielektrizitätskonstante zeigt, daß bei ihnen nennenswerte Eigenschwingungen im Ultrarot nicht vorhanden sein können; demgemäß läßt sich ihre Dispersion auch in durchaus befriedigender Weise durch die schon oben erwähnte einfache Cauchysche Formel

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2} \tag{1}$$

wiedergeben [5]; benutzt man diese, um durch Extrapolation n_∞ zu bestimmen, so findet man die Maxwellsche Beziehung noch besser bestätigt. Die Quadratwurzeln aus den Dielektrizitätskonstanten unterscheiden sich dann nur noch unwesentlich von den Konstanten a in der Cauchyschen Formel.

	ε	$\sqrt{\varepsilon}$	$a = n_\infty$
Schwefelkohlenstoff	2,67	1,63	1,5835
Xylol	2,35	1,53	1,4736
Benzol	2,20	1,48	1,4806

(Rubens, Wied. Ann. **45**, 257, 1891.)

Interessant und besonders bemerkenswert ist, daß alle nicht leitenden Elemente keine Absorptionsgebiete im langwelligen Ultrarot besitzen; sie befolgen daher das Maxwellsche Gesetz, worauf schon W. Schmidt*) 1903 aufmerksam machte. Ganz gleichgültig ist es dabei, ob es sich um Gase, wie beispielsweise Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, oder um feste Körper, wie beispielsweise Schwefel, Selen, Kohlenstoff (Diamant) handelt.

Für die optisch komplizierteren Substanzen, welche nicht nur eine Eigenschwingung im Ultraviolett, sondern auch solche im Ultrarot besitzen, wie z. B. für Glas, Quarz, Flußspat, Steinsalz usw., war der Nachweis für die Richtigkeit der Maxwellschen Beziehung wesentlich schwieriger zu erbringen. Im sichtbaren Gebiet ist der Brechungsexponent dieser Stoffe nämlich von der Quadratwurzel aus ihren Di-

*) W. Schmidt, Ann. d. Phys. **9**, 919, 1902 u. **11**, 114, 1903.

elektrizitätskonstanten ganz wesentlich verschieden; ihre Dispersion läßt sich auch nicht durch die Cauchysche Formel wiedergeben, sondern verlangt die Anwendung der komplizierteren, die Eigenschwingungsgebiete von den Wellenlängen λ_i berücksichtigenden, Ketteler-Helmholtzschen Formel

$$n^2 = a^2 + \Sigma \frac{M_i}{\lambda^2 - \lambda_i^2}. \qquad (2)$$

Bei näherer Prüfung der Formel (2) zeigte es sich nun, daß für Flintglas, Quarz, Flußspat, Steinsalz und Sylvin die Konstante a^2 in dieser Formel mit der Dielektrizitätskonstante der betreffenden Substanzen annähernd übereinstimmt, wie zuerst von Paschen und später von Rubens und E. F. Nichols [12] gefunden wurde.

Stoff	a^2	Dielektrizitätskonst.
Flintglas	6,77	6,7—9,1
Fluorit	6,09	6,8
Quarz	4,58	4,55
Steinsalz	5,18	5,82
Sylvin	4,55	4,75

(Rubens u. E. F. Nichols, Wied. Ann. **60**, 455, 1897.)

Die Konstante a ist auch hier, ebenso wie in der Cauchyschen Formel (1), identisch mit dem Brechungsexponenten für unendlich lange Wellen, und die Maxwellsche Beziehung ist auch für die Substanzen mit ultraroten Eigenschwingungen erfüllt, wofern man den Brechungsexponenten n_∞ in richtiger Weise aus der Ketteler-Helmholtzschen Formel berechnet. Der Brechungsexponent für das Gebiet zwischen den ultravioletten und den ultraroten Eigenschwingungen kann, wie die Formel (2) erkennen läßt, der Maxwellschen Beziehung nicht genügen, da dieser nicht mit dem Brechungsexponenten n_∞ identisch ist, sondern durch die Summe der Glieder, die die Eigenschwingungen im Ultrarot berücksichtigen, mit bestimmt wird. Daß der Konstanten a in den Dispersionsformeln die innere Bedeutung der Dielektrizitätskonstanten innewohnt, geht auch aus folgender Überlegung hervor: Die elektromagnetische Theorie von Helmholtz ergibt nach Drude die Gleichung

$$n^2 = \varepsilon_0 + \Sigma \frac{\varepsilon_i}{1 - \frac{\tau_i^2}{\tau^2}}. \qquad (3)$$

Hierin bedeutet τ die variable Schwingungsdauer, τ_i die Eigenschwingungsdauer des Moleküls, welches die Absorption verursacht, ε_i

die Dielektrizitätskonstante in diesem Molekül und ε_0 die Dielektrizitätskonstante in dem von der Molekülmasse nicht erfüllten Raume. Die elastisch-optische Theorie von Ketteler führt zu der Gleichung

$$n^2 = a^2 + \Sigma \frac{M_i}{\lambda^2 - \lambda_i^2}, \tag{2}$$

für den Fall, daß man sich auf das Gebiet zwischen den Absorptionsstellen beschränkt. Gleichung (3) läßt sich in Gleichung (2) überführen, wenn man setzt

$$\lambda = c\tau, \quad \lambda_i = c\tau_i, \quad \varepsilon_i = \frac{M_i}{\lambda_i^2} \text{ und } a^2 = \varepsilon_0 + \Sigma\varepsilon_i.$$

$\varepsilon_0 + \Sigma\varepsilon_i$ ist aber nichts weiter als die Dielektrizitätskonstante des Körpers; es ist also

$$a^2 = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \ldots = \varepsilon.$$

Nachdem es Rubens und Nichols gelungen war mit Hilfe der Reststrahlenmethode um ein Bedeutendes weiter in das Ultrarot vorzudringen, lag es natürlich nahe, die Maxwellsche Beziehung durch Ermittlung der Brechungsexponenten für diese langwellige Strahlung bei einer Reihe von Substanzen direkt nachzuprüfen. Wie im sichtbaren Gebiet läßt sich der Brechungsexponent der betreffenden Substanzen durch Messung der prismatischen Ablenkung der Reststrahlen von bekannter Wellenlänge bestimmen. Wenn auch dies noch Rubens und Nichols bei Steinsalz und Sylvin für die Reststrahlen von Flußspat mit ganz spitzwinkeligen Prismen gelang [12], so versagt die prismatische Methode doch in den weitaus meisten Fällen, weil die Substanzen zu stark absorbieren. Für die jenseits des Absorptionsgebietes gelegenen Strahlen ist es indes beim Quarz gelungen, den Brechungsexponenten wieder direkt zu bestimmen. Rubens und Aschkinaß bestimmten auf diese Weise, wie schon vorher erwähnt, den Brechungsexponenten des Quarzes für $\lambda = 56\,\mu$ zu 2,18 [15]. Für die Bereiche starker Absorption wird jedoch aus den angeführten Gründen die Verwendung von Prismen im allgemeinen nicht möglich sein. Wohl aber läßt sich in ausreichend exakter Weise das Reflexionsvermögen*) der zu untersuchenden Substanzen bei annähernd senkrechter Inzidenz für die verschiedenen Reststrahlen messen und aus diesem mit Hilfe der Beziehung

$$R = 100\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \tag{4}$$

*) Unter dem Reflexionsvermögen ist das mit 100 multiplizierte Intensitätsverhältnis der reflektierten zur einfallenden Strahlung zu verstehen.

der Brechungsexponent berechnen. Rubens und Aschkinaß [14] fanden auf diese Weise für eine Reihe von Substanzen die Maxwellsche Beziehung in befriedigender Weise bestätigt.

In neuester Zeit hat Rubens [34] derartige Messungen bei einer weit größeren Reihe von Substanzen und unter Verwendung der von der Quarz-Quecksilberlampe herrührenden Strahlung, d. h. mit einer Strahlung von ungefähr 300 μ wieder aufgenommen. Die Maxwellsche Beziehung ist hier in beinahe vollkommener Weise für fast sämtliche der aufgeführten Substanzen erfüllt. In der folgenden Tabelle, welche einen Überblick über diese Messungen gibt, sind nicht die aus

Substanz	R Hg Dampfstrahlung. Etwa 300 μ beobachtet	Dielektrizitätskonstante ε	R_∞ berechnet
Kalkspat*)	25,0	8,3	23,5
Marmor	24,5	8,2	23,3
Gips*)	22,1	7,5	21,6
Flußspat	19,9	6,82	19,9
Steinsalz	17,9	5,82	17,2
Sylvin	14,0	4,75	13,8
Bromkalium	14,9	4,66	13,5
Jodkalium	15,8	5,10	14,9
Ammoniumchlorid	19,8	6,85	20,0
Ammoniumbromid	21,1	6,98	20,3
Chlorsilber	31,4	10,9	28,5
Bromsiber	35,6	12,1	30,7
Zyansilber	17,3	5,57	16,4
Sublimat	19,1	6,52	19,1
Kalomel	33,5	9,36	25,7
Thalliumchlorür	56,7	35	51
Thalliumbromür	59,7	42	54
Thalliumjodür	50,3	30	47
Bleichlorid	51,8	42	54,0
Wasser	15,1	81	64
Schwefelsäure	21,7	—	—
$2H_2SO_4 + H_2O$	28.8	—	—
$2H_2O + H_2SO_4$	26,5	—	—
Glyzerin**)	9,4	56,2	58*)
Rizinusöl	4,8	4,78	13,9

*) Die Platten aus Kalkspat und Gips waren polierte Spaltstücke.

**) Glyzerin zeigt in dem Bereich der Hertzschen Wellen zwischen $\lambda = 0{,}4$ cm und $\lambda = 1200$ cm starke anomale Dispersion. Die Dielektrizitätskonstante wächst in diesem Spektralgebiet von 2,6 bis 56,2.

dem beobachteten Reflexionsvermögen berechneten Werte der Dielektrizitätskonstanten mit den experimentell gefundenen Dielektrizitätskonstanten, sondern gleich beobachtetes und aus der bekannten Dielektrizitätskonstante berechnetes Reflexionsvermögen verglichen.

Während für die festen Isolatoren berechnetes und experimentell gefundenes Reflexionsvermögen gut übereinstimmen, ist dies für die untersuchten Flüssigkeiten nicht der Fall; viele von ihnen zeigen auch im Einklang hiermit starke Dispersion im Gebiete der Hertzschen Wellen. Ihr Verhalten unterscheidet sich daher prinzipiell von dem der festen Isolatoren. Der tiefere Grund hierfür ist wahrscheinlich in der von den festen Isolatoren abweichenden Konstitution der Flüssigkeiten zu suchen, deren hohe Dielektrizitätskonstante sich nach Debye*) zum großen Teil durch die Drehung der Moleküle erklärt, die sich, wenn man im Innern des Dielektrikums plötzlich ein elektrisches Feld entstehen läßt, als elektrische Dipole mit den Achsen ihres elektrischen Momentes in Richtung der Kraftlinien unter Aufwendung einer kleinen, aber immerhin endlichen Zeit einstellen. Es hat dann jedes Kubikzentimeter ein von Temperatur und Feldstärke abhängiges Moment angenommen, das dann nachträglich nur noch kleine durch die Molekularbewegung hervorgerufene Schwankungen aufweist. Dieses endgültige Moment ist dann im wesentlichen Ursache der großen, in statischen Feldern bestimmbaren Dielektrizitätskonstante der betreffenden Substanzen. Es liefern zwar auch noch die aus ihrer Ruhelage verschobenen Elektronen einen Beitrag zur Dielektrizitätskonstante; dieser ist aber in vielen Fällen beträchtlich kleiner als der erstgenannte. Läßt man nun auf das Dielektrikum elektrische Schwingungen einwirken, welche wesentlich rascher sind, als die Moleküle des Dielektrikums sich einzustellen vermögen, so werden die Moleküle nicht genügend Zeit haben, während einer Viertelschwingung der elektrischen Kraft sich so einzustellen, daß das statische Moment pro Kubikzentimeter erreicht wird, oder sie werden sich überhaupt nicht mehr einstellen und es werden schließlich nur noch die Elektronen für die Dispersionserscheinungen verantwortlich gemacht werden können. Es ist demgemäß, wie Debye gezeigt hat, zu erwarten, daß sich erst im Gebiete der Hertzschen Wellen ein stärkerer Einfluß der molekularen Dipole auf die beobachtete Dielektrizitätskonstante bemerkbar macht: bei den hier untersuchten Flüssigkeiten

*) P. Debye, Ber. d. D. Phys. Ges. 15, 777, 1913.

ist man also bei 300 μ ohne Frage noch vor einem Gebiete anomaler Dispersion, was in gutem Einklang mit den Beobachtungen steht.

Freilich verhalten sich nicht alle Flüssigkeitsmoleküle wie elektrische Dipole, denn bei manchen Flüssigkeiten stimmt, wie bereits oben hervorgehoben wurde, das Quadrat des optischen Brechungsexponenten schon im kurzwelligen Ultrarot mit der Dielektrizitätskonstante überein. Vermutlich ist hier das Vorhandensein eines asymmetrischen Elektrons für das dielektrische Verhalten der Flüssigkeit ausschlaggebend.

Durch das Studium des langwelligen ultraroten Spektrums ist noch ein anderer in seinen Konsequenzen höchst bedeutsamer Beweis für die Richtigkeit der elektromagnetischen Lichttheorie ermöglicht worden, der sich auf die Eigenschaften der Metalle gründet. Die Theorie fordert nämlich, daß bezüglich der Durchsichtigkeit der Metalle analoge Beziehungen bestehen müssen wie zwischen ihrem elektrischen Leitvermögen. Alle Versuche, eine experimentelle Bestätigung dieser theoretischen Forderung zu finden, waren fehlgeschlagen und mußten fehlschlagen, so lange man die Versuche auf das sichtbare oder diesem angrenzende Gebiet beschränkte. Denn auch hier gilt, was für die Dielektrika vorher gesagt wurde: die Erscheinungen werden durch die Mitwirkung der molekularen Resonatoren, auf welche die Maxwellsche Theorie keine Rücksicht nimmt, in entscheidender Weise beeinflußt. Erst mit der Erschließung des langwelligen Strahlungsgebietes und zugleich mit der Erkenntnis, daß nur in diesem eine Erfüllung der theoretischen Forderungen überhaupt zu erwarten ist, konnte jener Nachweis glücken, wie Hagen und Rubens gezeigt haben [17—20, 23 u. 26]. Die Maxwellsche Theorie führt nach Ableitungen von Drude, Cohn und Planck für das Reflexionsvermögen von Metallen zu dem Ausdruck:

$$R = 100 - \frac{200}{\sqrt{\Lambda \tau}}, \tag{5}$$

worin Λ das elektrische Leitvermögen des Metalls im absoluten elektrostatischen Maß und τ die Schwingungsdauer der Wellenbewegung bedeuten. Durch Einführung der Wellenlänge in μ statt der Größe τ und des spezifischen Leitvermögens k statt der Größe Λ, erhält man

$$(100 - R) = \frac{36.5}{\sqrt{k \lambda}} \tag{6}$$

oder

$$(100 - R)\sqrt{k} = \frac{36.5}{\sqrt{\lambda}} = C_\lambda. \tag{7}$$

Hierin bedeutet $100 - R$ die eindringende Intensität. Die letzte Gleichung besagt also, daß das Produkt aus eindringender Strahlungsintensität und der Wurzel aus dem Leitvermögen eine Konstante ist, die nur von der Wellenlänge der Strahlung abhängt. Berechnet man beispielsweise diese Konstante für die Wellenlänge $\lambda = 25{,}5\ \mu$, so ergibt sie sich zu $36{,}5 / \sqrt{25{,}5} = 7{,}23$. Hagen und Rubens gelang es nun zu zeigen, daß auch hier die aus dem beobachteten Reflexionsvermögen oder aus dem exakter meßbaren Emissionsvermögen $J = 100 - R$, berechneten Konstanten mit den theoretisch ermittelten, mit zunehmender Wellenlänge immer besser übereinstimmten.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Werte für $J = (100 - R)$ aus der Formel (5) für $\lambda = 25{,}5\ \mu$ berechnet und mit den von Hagen und Rubens direkt durch Beobachtung gefundenen verglichen; die Übereinstimmung ist, wie man sieht, eine sehr gute.

Metalle	Emissionsvermögen $J = (100 - R)$ für $\lambda = 25{,}5\,\mu$ ber. aus (5)	beob.	$(100 - R)\sqrt{k} = c$	
Silber	1,15	1,13	7,07	7,33 im Mittel
Kupfer	1,27	1,17	6,67	
Gold	1,39	1,56	8,10	
Aluminium	1,60	1,97	8,91	
Zink	2,27	2,27	7,24	
Cadmium	2,53	2,55	7,29	
Platin	2,96	2,82	6,88	
Nickel	3,16	3,20	7,33	
Zinn	3,23	3,27	7,32	
Stahl	3,99	3,66	6,62	
Quecksilber	7,55	7,66	7,33	
Rotguß	2,73	2,70	7,16	7,25
Manganin	4,69	4,63	7,16	
Konstantan	5,05	5,20	7,43	

Als Mittelwert der Konstanten C ergibt sich aus diesen Messungen die bei einer Temperatur der Metalle von 170^0 C angestellt wurden, der Wert 7,33, während der von der Theorie geforderte Wert 7,23 beträgt, was eine ganz vorzügliche Übereinstimmung bedeutet.

Die gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und aus der Maxwellschen Theorie für $(100 - R)$ berechneten Emissionswerten läßt bereits erkennen, daß die Änderung des Leitvermögens mit der Temperatur eine entsprechende Änderung des Emissionsvermögens zur

Reststrahlen von Flußspat, $\lambda = 26\,\mu$.

Emissionsvermögen J' beobachtet, J berechnet, $\gamma = \frac{J}{J'}$.

	100°			200°			300°			400°			500°			γ Mittel
	J'	J	γ	J'	J	γ	J'	J	γ	J'	J	γ	J'	J	γ	
Silber . . .	1,05	1,03	0,98	1,18	1,18	1,00	1,35	1,32	0,98	1,46	1,44	0,98	—	—	—	0,99
Platin . . .	2,64	2,66	1,01	3,00	3,00	1,00	3,48	3,32	0,95	3,82	3,57	0,93	4,16	3,82	0,92	0,96
Nickel . . .	2,52	2,66	1,05	2,89	3,17	1,10	3,47	3,70	1,07	4,10	4,19	1,02	4,40	4,40	1,00	1,05
Messing . .	2,00	1,96	0,98	2,20	2,09	0,95	2,32	2,22	0,96	—	—	—	—	—	—	0,96
Platinsilber .	4,13	4,02	0,97	4,27	4,07	0,96	4,40	4,13	0,94	4,45	4,18	0,94	4,50	4,23	0,94	0,95
Konstantan .	4,65	5,09	1,10	4,68	5,08	1,09	4,73	5,08	1,08	4,70	5,07	1,08	—	—	—	1,09
Nickelstahl .	6,45	6,74	1,04	6,89	7,03	1,02	7,17	7,27	1,01	—	—	—	—	—	—	1,02
Mittelwerte von γ für konstante Temperatur . .			1,02			1,02			1,00			(1,00)				

Reststrahlen von Quarz, $\lambda = 8{,}85\ \mu$.

Emissionsvermögen J' beobachtet, J berechnet, $\gamma = \frac{J}{J'}$.

	100°			200°			300°			400°			500°			γ Mittel
	J'	J	γ	J'	J	γ	J'	J	γ	J'	J	γ	J'	J	γ	
Silber . . .	1,28	1,78	1,39	1,41	2,03	1,44	1,62	2,26	1,39	1,78	2,47	1,39	1,94	2,65	1,37	1,39
Platin . .	3,80	4,57	1,20	4,24	5,13	1,21	4,79	5,67	1,18	5,25	6,14	1,17	5,79	6,56	1,14	1,18
Nickel . .	3,85	4,56	1,18	4,32	5,42	1,25	5,24	6,35	1,21	5,91	7,19	1,21	6,14	7,55	1,23	1,22
Messing . .	2,87	3,35	1,17	3,04	3,57	1,17	3,17	3,80	1,20	—	—	—	—	—	—	1,18
Platinsilber	6,15	6,88	1,12	6,09	6,97	1,14	6,27	7,07	1,13	6,37	7,16	1,12	6,40	7,25	1,13	1,13
Konstantan	7,18	8,75	1,22	7,08	8,73	1,23	7,30	8,71	1,13	7,01	8,70	1,24	—	—	—	1,22
Nickelstahl	11,1	11,6	1,04	11,1	12,0	1,08	11,4	12,5	1,10	—	—	—	—	—	—	1,07
Mittelwerte von γ für konstante Temperatur . .			1,19			1,22			1,20			(1,23)			(1,22)	

Folge hat. Soll die Beziehung $(100 - R)\sqrt{k} =$ const auch bei den verschiedensten Temperaturen Gültigkeit behalten, so muß die Emission der Metalle proportional der Quadratwurzel aus dem Widerstand zunehmen. Die von Hagen und Rubens in einem Temperaturintervall von 400° vorgenommene Prüfung dieser Beziehung bestätigte die allgemeine Gültigkeit der Formel (7) vollkommen. Die Forderung der Maxwellschen Theorie ist erfüllt, wenn das beobachtete Emissionsvermögen, das mit J' bezeichnet werde, gleich dem aus dem elektrischen Leitungswiderstand nach Formel (7) berechneten J ist, wenn also $\frac{J}{J'} = \gamma = 1$ ist. Die umstehende Tabelle für Reststrahlen von Flußspat ($\lambda = 26\,\mu$) zeigt, daß diese Forderung sowohl für verschiedene Metalle als auch für verschiedene Temperaturen annähernd erfüllt ist. Jedenfalls zeigt die Größe γ durchaus nicht einen Gang mit steigender Temperatur, sondern bewegt sich um den Mittelwert 1.

Entsprechende Messungen mit Reststrahlen von Quarz ($\lambda = 8{,}85\,\mu$) geben ein ähnliches Bild, nur daß hier die Abweichungen der Werte für γ von der Eins, entsprechend der kürzeren Wellenlänge, mitunter recht beträchtliche sind. Die beobachteten Emissionsvermögen sind hier alle zu niedrig, aber ihre Änderung mit der Temperatur stimmt auch für diese Wellenlänge vollkommen mit der Theorie überein.

Hagen und Rubens [23 u. 26] haben in weiterer Verfolgung ihrer Untersuchungen die Beziehung $(100 - R)\sqrt{k} =$ const und die Gleichheit von elektrischen und „optischen" Temperaturkoeffizienten bis in das kurzwellige Ultrarot hinab geprüft und gefunden, daß in dem kurzwelligen ultraroten Spektrum bis etwa $\lambda = 2\,\mu$ die Änderung des Emissionsvermögens der Metalle mit der Temperatur bei den von ihnen untersuchten Metallen und Legierungen sehr klein ist und verschiedenes Vorzeichen besitzt. Von dieser Stelle des Spektrums an verläuft aber die Änderung stets in dem von der Maxwellschen Theorie geforderten Sinn und erreicht bei $\lambda = 5\,\mu$ in beinahe allen Fällen den theoretisch geforderten Betrag. Durch die Beobachtungen von Hagen und Rubens, welche dartun, daß die Temperaturkoeffizienten des Emissionsvermögens von Metallen und Legierungen jenseits $\lambda = 5\,\mu$ aus den Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit berechnet werden können, ist mit einiger Sicherheit anzunehmen, daß auch der Brechungsexponent n und der Extinktionskoeffizient g von metallischen Leitern, welche mit dem Emissionsvermögen J für normale Inzidenz durch die Gleichung

$$n = g = \frac{200}{J}$$

verbunden sind, von 5 μ ab die von der Maxwellschen Theorie verlangte Temperaturabhängigkeit aufweisen.

Zu allen diesen Untersuchungen, welche auf eine Bestätigung der elektromagnetischen Lichttheorie hinauslaufen, gesellte sich noch ein weiterer Befund, der in schönem Einklang mit der Maxwellschen Theorie steht: Heinrich Hertz hatte bei seinen berühmten Versuchen über die Polarisation elektrischer Wellen durch Drahtgitter gezeigt, daß die elektrischen Wellen beim Durchtritt durch Drahtgitter vollständig linear polarisiert werden und zwar so, daß der elektrische Vektor der durchgelassenen Strahlung senkrecht zur Drahtrichtung steht. Du Bois und Rubens [7, 21 u. 30] prüften diese Erscheinung mittels Gittern aus Platin, Kupfer, Gold und Silber zuerst für das kurzwellige ultrarote Gebiet, nämlich für den Spektralbereich von 0,8 bis 5,0 μ. Die Durchlässigkeit der Gitter wurde für senkrecht und parallel zur Drahtrichtung polarisierte Strahlung (Q_s und Q_p) gemessen und hieraus das Verhältnis beider Durchlässigkeiten $\mathfrak{R}^2 = \frac{Q_s}{Q_p}$ berechnet. Es zeigte sich, daß bei allen Gittern an einer bestimmten, für das betreffende Metall charakteristischen Stelle des Spektrums ein Maximum für $\mathfrak{R}^2$ auftrat, wonach bei größeren Wellenlängen eine Umkehrung der Erscheinung erfolgte, derart, daß $Q_s > Q_p$ wurde. Im kurzwelligen Gebiet verläuft also die Polarisation nicht im Hertzschen Sinne, von da ab aber zeigt sie eine mit wachsender Wellenlänge steigende Annäherung an die Verhältnisse, wie sie von Hertz beobachtet wurden. Eine weitere Bestätigung hierfür ergab sich einige Jahre später bei Fortsetzung der Versuche für die Reststrahlen von Flußspat und Steinsalz. Eine vollständige Polarisation, wie sie Hertz gefunden hatte, trat jedoch auch hier noch nicht auf. Das weitere Vordringen in das ultrarote Gebiet mit Hilfe der Quarzlinsenmethode und der Quarz-Quecksilberlampe ermöglichten Du Bois und Rubens die Messungen nunmehr bei Wellenlängen von 100 bis 300 μ anzustellen. Der Erfolg war der, daß bei dieser langwelligen Strahlung die Analogie mit den Hertzschen Wellen eine vollkommene war: die Strahlung war praktisch vollkommen polarisiert und zwar derart, daß der elektrische Vektor der hindurchgegangenen Strahlung, im Hertzschen Sinne, senkrecht zur Drahtrichtung stand.

Eine wichtige Ergänzung zu diesen Versuchen hat kürzlich Th.

Meyer*) geliefert, indem er zeigte, daß solche Gitter aus parallelen Drähten die auffallende senkrecht zur Drahtrichtung polarisierte Strahlung nahezu vollkommen reflektieren, wenn Dicke und Abstand der Drähte gegen die Wellenlänge genügend klein sind.

Es ist hierin eine weitere wichtige Bestätigung der elektromagnetischen Lichttheorie zu erblicken.

Endlich sind an dieser Stelle die Versuche zu erwähnen, welche Rubens und Nichols im Jahre 1896 ausgeführt haben, um das Phänomen der elektrischen Resonanz bei Wärmestrahlen nachzuweisen. Es gelang ihnen zu zeigen, daß die Stärke, mit welcher die Reststrahlen vom Flußspat an sogenannten Resonatorenplatten**) reflektiert werden, von den Dimensionen der Resonatoren in dem Sinne abhängt, daß das Reflexionsvermögen besonders große Werte annimmt, wenn die Länge der Resonatoren ein geradzahliges Vielfaches einer Viertelwelle beträgt.

Alle diese Beweisführungen zugunsten der elektromagnetischen Lichttheorie sind, wie man sich stets vor Augen halten muß, nur durch die Erweiterung unserer Kenntnis des ultraroten Spektrums und die Methoden zur Isolierung langwelliger Strahlung von bestimmter Wellenlänge möglich geworden.

Durch die Forschungen der letzten Jahre hat die Untersuchung des ultraroten Spektrums noch auf einem weiteren Gebiete besondere Bedeutung erlangt. Nach einer Theorie von Madelung***) sind nämlich die ultraroten Eigenfrequenzen, welche bei der Erzeugung der Reststrahlen nutzbar gemacht werden, mit denjenigen identisch, welche stehende elastische Schwingungen besitzen, deren halbe Wellenlänge gleich dem Abstande benachbarter Moleküle ist. Es müssen also demnach Beziehungen zwischen den mechanischen Eigenschaften eines Körpers und den ultraroten Eigenfrequenzen bestehen. Die Theorie Madelungs führt unter Zugrundelegung der Vorstellung, daß die Struktur eines regulären Kristalles einem kubischen Raumgitter gleicht, in welchem sich in den Ecken der Elementarwürfel entgegengesetzt geladene Atome befinden und unter der weiteren Annahme, daß bei

---

*) Th. Meyer, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 126, 1914.

**) Diese Resonatorenplatten werden dadurch hergestellt, daß auf versilberten Glasplatten mit der Teilmaschine in zwei aufeinander senkrechten Richtungen äquidistante Striche gezogen werden. Es bleiben dann rechteckige Silberstreifen übrig, welche als Resonatoren wirken.

***) E. Madelung, Nachrichten d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, mathem.-phys. Klasse, 1909, S. 100 u. 1910, S. 1.

chemisch ähnlichen Stoffen die verschiedenen elastischen Konstanten einander proportional sind, zu folgender Näherungsformel für die Wellenlänge derjenigen Strahlung, welche der Eigenfrequenz eines Ionenpaares entspricht:

$$\lambda_M = C_1 \sqrt{\frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^{4/3}} \cdot k \sqrt[3]{D}} \cdot \tag{8}$$

Hierin bedeuten M_1 und M_2 die Molekulargewichte der beiden gegeneinander schwingenden entgegengesetzt geladenen Teile des Moleküls, k die Kompressibilität und D die Dichte des Körpers. C_1 ist eine empirisch zu bestimmende Konstante.

Nun fällt die Frequenz der ultraroten Absorptionsstreifen mit derjenigen der Reststrahlen — wenigstens angenähert — zusammen, so daß eine Prüfung der Madelungschen Formel durch die bei den Reststrahlen der verschiedensten Substanzen beobachteten Wellenlängen ermöglicht ist.

Aber auch noch auf andere Weise führen theoretische Überlegungen zur Berechnung der ultraroten Eigenfrequenzen, und zwar unter ganz anderen Annahmen als sie Madelung voraussetzt. F. A. Lindemann*) stellte, indem er von der Hypothese ausging, daß die Schwingungsamplitude benachbarter Moleküle bei dem Schmelzpunkt gerade groß genug sei, um eine Berührung derselben herbeizuführen, die Formel

$$\lambda = C \sqrt{\frac{M v^{2/3}}{T_s}} \tag{9}$$

auf, worin T_s die absolute Schmelztemperatur und $v = \frac{M}{D}$ das Molekularvolumen bedeutet. Als schwingende Teile sind hierbei die Moleküle angenommen. Unter der Voraussetzung, daß nicht die Moleküle, sondern die Ionen die schwingungsfähigen Gebilde sind, ändert sich die Formel (9), unter Verwendung eines von Madelung herrührenden Gedankenganges, indem M durch den Ausdruck $\frac{2 M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ ersetzt wird, in

$$\lambda_L = C_2 \sqrt{\frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2} \cdot \frac{v^{2/3}}{T_s}} \cdot \tag{10}$$

Zu einer ähnlichen Formel, wie die Lindemannsche, welche unter Zugrundelegung der spezifischen Wärmen abgeleitet wurde, führt eine Theorie von Grüneisen**), nur daß hier an Stelle der Schmelz-

*) F. A. Lindemann, Phys. Zeitschr. 11, 609, 1910.
**) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 39, 293, 1912.

temperatur der Grenzwert des Quotienten aus der spezifischen Wärme und dem Ausdehnungskoeffizienten tritt.

Das von Rubens und seinen Mitarbeitern herrührende Material der Reststrahluntersuchungen erlaubt nun eine angenäherte Prüfung der Formeln (8) und (10).

Einen Vergleich zwischen den beobachteten Reststrahlwellenlängen(λ_0) und den nach der Madelungschen (λ_M) und Lindemannschen Formel (λ_L) berechneten Wellenlängen, welche den Eigenfrequenzen entsprechen, gestattet die nachstehende Tabelle. Außer den Wellenlängen sind noch die den einzelnen Substanzen entsprechenden Werte von M_1, M_2, D, v, T_s und k aufgenommen worden.

Substanz	M_1	M_2	D	r	T_s	$k \cdot 10^{-12}$	berechnet		beobachtet
							λ_M	λ_L	λ_0
$NaCl$.	23,0	35,5	2,17	26,9	1073°	4,11	52,9 μ	50,3 μ	52,0 μ
KCl .	39,1	35,5	1,99	37,5	1047	5,03	63,8	65,6	63,4
$AgCl$.	107,9	35,5	5,55	25,9	724	2,22	54,6	84,0	81,5
KBr .	39,1	80,0	2,76	43,1	1023	6,23	(82,6)	(82,6)	82,6*)
$TlCl$.	204,1	35,5	7,02	34,1	700	4,70	81,3	99,3	91,5
KJ . .	39,1	126,9	3,07	54,0	965	8,60	100,4	98,1	94,1
$AgBr$.	107,9	80,0	6,47	29,0	700	2,59	76,7	116,6	112,7
$TlBr$.	204,1	80,0	7,54	37,7	723	5,11	115,3	139,4	117,0
TlJ .	204,1	126,9	7,07	46,8	700	6,70	147,1	177,7	151,8

(Rubens u. v. Wartenberg, Sitzber. d. Akad. d. Wiss. Berlin 188, 1914.)

*) Die Konstanten C wurden so bestimmt, daß für KBr die beobachtete und berechnete Wellenlänge übereinstimmten.

Die Übereinstimmung zwischen λ_0 einerseits und λ_M bzw. λ_L andererseits ist, wie man sieht, im ganzen befriedigend, wenn auch nicht sehr vollkommen. Die Lindemannsche Formel scheint sich den Beobachtungen etwas besser als die Madelungsche anzuschließen. Bei dem approximativen Charakter der Formeln ist, dem Befunde entsprechend, eine absolute Übereinstimmung kaum zu erwarten. Es wird sich voraussichtlich in Wirklichkeit nicht um Schwingungen der Ionenpaare, sondern um Schwingungen des ganzen Raumgitters handeln. Ferner läßt sich, wie bereits oben hervorgehoben wurde, die Eigenfrequenz der Moleküle aus der Wellenlänge der Reststrahlen nur angenähert bestimmen.

Eine weitere, außerordentlich interessante Beziehung zwischen dem Wärmeinhalt der Körper und dem langwelligen ultraroten Gebiete ergibt die Einsteinsche Theorie*) der spezifischen Wärme. Diese gibt bekanntlich durch Anwendung der Planckschen Resonatorentheorie, also unter der Annahme einer quantenhaften Abgabe der Energie durch die schwingenden Elementarteilchen, eine Erklärung für die seit längerer Zeit beobachteten Tatsachen, daß das Dulong-Petitsche Gesetz, welches für die Atomwärmen die konstante Zahl von 6 Kalorien fordert, bei tiefen Temperaturen den Beobachtungen nicht mehr gerecht wird. Als schwingende Elementargebilde werden von Einstein positive und negative Atomionen oder aber auch ungeladene Moleküle angenommen. Sobald die Atome geladen sind, müssen sich die Schwingungen elektromagnetisch bemerkbar machen, und es ist durchaus zulässig, anzunehmen, daß die Wärmeschwingungen dieser Ionen mit den im langwelligen Ultrarot nachweisbaren Schwingungen identisch sind; es ist also erlaubt, die optisch gefundenen Werte für die Schwingungszahl ν der Ionen in die für die Atomwärme unter Zugrundelegung der Quantenhypothese aufgestellte Formel einzusetzen.

Geschieht dies, so gelangt man zu Zahlen, welche der Größenordnung nach ziemlich gut mit den Beobachtungen übereinstimmen. Umgekehrt können natürlich auch die Schwingungszahlen der schwingenden Elementarteilchen und die entsprechenden Wellenlängenzahlen für eine bestimmte Temperatur aus dem Verlauf der spezifischen Wärme berechnet werden. Berechnungen dieser Art ergaben für Steinsalz und Sylvin in durchaus befriedigender Weise die den beobachteten Reststrahlen entsprechenden Werte. Es ist diese Übereinstimmung eine wesentliche Stütze für die Planck-Einsteinsche Theorie und zeigt auf der anderen Seite, daß die schwingenden Teile, welche den Wärmeinhalt repräsentieren, in diesem Falle, d. h. bei Steinsalz und Sylvin, geladen, also Atomionen sind; denn sonst könnten sich die Schwingungen elektromagnetisch nicht bemerkbar machen. Eine Nachprüfung der Einsteinschen Theorie der spezifischen Wärme an dem langwelligen ultraroten Spektrum der Substanzen ist jedoch nicht immer möglich. Sind nämlich, wie dies schon vorher angedeutet wurde, die schwingenden Teilchen nicht geladen, sondern neutrale Moleküle, so können die Schwingungen keine elektromagnetischen Wirkungen ausüben; ein Absorptionsgebiet im langwelligen Ultrarot ist in solchen Fällen also nicht

*) A. Einstein, Ann. d. Phys. 22, 180 u. 800, 1907 und Ann. d. Phys. 35, 679, 1911.

vorhanden; derartige Verhältnisse liegen, wie Reinkober*) zeigte, bei den Elementen, beispielsweise dem Diamanten vor; dieser muß, wie sich aus der Theorie der spezifischen Wärme berechnen läßt, ein Eigenschwingungsgebiet bei 11 μ besitzen; optisch läßt sich ein solches jedoch nicht wahrnehmen. Der Grund dafür ist eben der, daß es hier die neutralen Moleküle sind, welche die Schwingungen ausführen.

Zusammenfassend möge hervorgehoben werden, daß die Untersuchung des langwelligen ultraroten Spektrums zahlreiche Beziehungen zu anderen Gebieten der Physik ergeben hat; wir verdanken ihr die Auffindung wichtiger Zusammenhänge zwischen den optischen, elektrischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften der Körper.

*) O. Reinkober, Ann. d. Phys. 34, 343, 1911.

(Eingegangen 24. Februar 1915.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen. (Lichtelektrischer Effekt.)

O. Devik, Über die thermische Trägerbildung in Gasen. Ber. Heidelb. Ak. **1914**, 24. Abh.

D. Konstantinowski, Elektrische Ladungen und Brownsche Bewegung sehr kleiner Metallteilchen im Gase. (Ein Beitrag zur Frage des Elementarquantums der Elektrizität.) Ann. d. Phys. **46**, 261—297, 1915.

C. Leitfried, Neue Untersuchungen des Einflusses von Röntgenstrahlen auf die Kondensation des Wasserdampfes und ein Versuch, die Dampfstrahlmethode quantitativ auszugestalten. 39 S. Diss. Marburg 1914.

G. Quincke, Ionenwolken in feuchter expandierter Luft. Ann. d. Phys. **46**, 39—67, 1915.

F. Zerner, Zur Kritik des Elementarquantums der Elektrizität. (Über das analoge Verhalten von Öl- und Metallkügelchen in bezug auf elektrische Ladung und Brownsche Bewegung.) Phys. Zeitschr. **16**, 10 bis 13, 1915.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

W. Estorff, Beiträge zur Kenntnis der Kugelfunkenstrecke. 67 S. Diss. Techn. Hochschule Berlin 1915.

R. Holm, Zur Theorie des Glimmstroms. IV. Phys. Zeitschr. **16**, 20—30, 1915.

J. de Kowalski, Étude sur la décharge sans électrodes. Arch. sc. phys. et nat. **39**, 82—83, 1915.

3. Elektrische Strahlen.

O. v. Baeyer, O. Hahn u. **L. Meitner,** Das magnetische Spektrum der β-Strahlen von Radiothor und Thorium X. Phys. Zeitschr. **16**, 6—7, 1915.

Ch. E. Guye et **Ch. Lavanchy,** Inertie des electrons cathodiques de grande vitesse. Arch. sc. phys. et nat. **39**, 88, 1915.

K. W. F. Kohlrausch u. **E. Schrödinger,** Über die weiche (β) Sekundärstrahlung von γ-Strahlen. Wien. Ber. **123**, 1319–1367, 1914.

N. Tunstall and **W. Makower,** The velocity of the α-particles from radium *A*. Phil. Mag. **29**, 259—260, 1915.

H. P. Walmsley and **W. Makower,** The magnetic deflexion of the recoil stream from radium *A*. Phil. Mag. **29**, 253—258, 1915.

4. Die Ionen in Metallen.

B. Beckman, Über den Einfluß des Druckes auf die elektrische Leitfähigkeit bei Silber-Aluminium-Legierungen mit kleinem Aluminiumgehalt. Intern. Zeitschr. f. Metallogr. **1914**, 246—255.

B. Beckman, Über den Einfluß von Druck auf die elektrische Leitfähigkeit der reinen Metalle nach einer Theorie von E. Grüneisen. Phys. Zeitschr. **16**, 59–62, 1915.

J. Brentano, Über den Einfluß allseitigen hydrostatischen Druckes auf die elektrische Leitfähigkeit von Wismutdrähten außerhalb und innerhalb des transversalen Magnetfeldes für Gleichstrom und für Wechselstrom. 77 S. Diss. München 1914.

O. E. Buckley, The Hall effect and allied phenomena in silicon. Phys. Rev. **4**, 482—490, 1914.

W. M. Jones, Frictional electricity on insulators and metals. Phil. Mag. **29**, 261—274, 1914.

J. Koenigsberger u. **G. Gottstein,** Galvano- und thermomagnetische Effekte variabler Leiter und Metalle. Ann. d. Phys. **46**, 446—448, 1915.

F. A. Lindemann, Note on the theory of the metallic state. Phil. Mag. **29**, 127—140, 1915.

G. H. Livens, On the electron theory of metallic conduction. I. Phil. Mag. **29**, 173–183, 1915.

A. Lohr, Über Widerstandsänderungen von Amalgamen und einigen leicht schmelzbaren Legierungen mit der Temperatur und der Zeit. 72 S. Diss. Erlangen 1914.

W. del Regno, Sulla natura del fenomeno foto-elettrico nel selenio. Cim. **8**, 295–329, 1915.

H. Schimank, Berichtigung zur Arbeit: „Über das Verhalten des elektrischen Widerstandes" usw. Ann. d. Phys. **46**, 176, 1915.

L. P. Sieg and **F. C. Brown,** Wave-length-sensibility curves of certain crystals of metallic selenium; and a partial explanation of the complexity of light-action in selenium cells. Phys. Rev. **4**, 507—516, 1914.

5. Ionisation in Elektrolyten.

C. G. Derick, A sensitive criterion of the precision and of constant errors in the conductance data of weak electrolytes, the determination of the molar conductance of organic electrolytes at zero concentration and a study of the correction for the specific conductance of the conductivity of water. Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2268—2283, 1914.

D. Holde, Über die Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit schwerer Kohlenwasserstoffe durch Gegenwart von Seifen der Naphtensäuren und von Phenolen. Chem. Ber. **48,** 14—19, 1915.

D. Holde, Nachträgliche Bemerkung über elektrisch leitfähige Mineralschmieröle. Chem. Ber. **48,** 288, 1915.

J. N. Pearce, The electrical conductivity of solutions of certain electrolytes in organic solvents. Journ. phys. chem. **19,** 14—19, 1915.

E. P. Wightman, J. B. Wiesel and **H. C. Jones,** A preliminary study of the conductivity of certain organic acids in absolute ethyl alcohol at 15°, 25° and 35°. Journ. Amer. Chem. Soc. **36,** 2243—2259, 1914.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

R. Beutner, Studies on a new kind of e. m. f. I. Introductory remarks. Journ. Amer. Chem. Soc. **36,** 2040—2045, 1914.

R. Beutner, Studies on a new kind of e. m. f. II. Cell arrangements of aqueous and nitrobenzene solutions containing one common ion in both phases. Journ. Amer. Chem. Soc. **36,** 2045—2059, 1914.

H. G. Byers and **S. C. Langdon,** Passivity of metals. Journ. Amer. Chem. Soc. **36,** 2004—2011, 1914.

H. G. Byers and **C. H. Walter,** Electrolytic endosmose. Journ. Amer. Chem. Soc. **36,** 2284—2291, 1914.

G. J. Elias, The effect of magnetisation of the electrodes on the electromotive force. Proc. Amsterdam **17,** 745—759, 1914.

G. S. Forbes and **E. P. Bartlett,** The measurement of oxidation potentials at mercury electrodes. I. The stannic-stannous potential. Journ. Amer. Chem. Soc. **36,** 2030—2040, 1914.

G. Guglielmo, Sulla misura assoluta dell' effetto Peltier fra metalli ed elettroliti. Cim. **8,** 361—369, 1914.

G. v. Hevesy u. **F. Paneth,** Zur Elektrochemie des Poloniums. Wien. Ber. **123,** 1619—1623, 1914.

J. N. Pearce and **W. H. Farr,** Electromotive forces and electrode potentials in mixed solvents. Journ. phys. chem. **18,** 729—758, 1914.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

H. St. Allen, The magnetic field of an atom in relation to theories of spectral series. Phil. Mag. **29,** 40—49, 1915.

C. A. Mebius, Die Bewegung einer elektrischen Partikel in einem konstanten rotierenden Magnetfeld. Arkiv f. Mat., Astron. och Fys. **10,** Nr. 10, 1914.

Rayleigh, Some problems concerning the mutual influence of resonators exposed to primary plane waves. Phil. Mag. **29,** 209—222, 1915.

O. W. Richardson, Note on the direct determination of *h*. Phys. Rev. **4**, 522—523, 1914.

G. A. Schott, On the motion of the Lorentz electron. Phil. Mag. **29**, 49—62, 1915.

R. Seeliger, Die Methode der „kleinen Schwingungen" in der Atomdynamik. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 1042—1050, 1914.

C. Störmer, Résultats des calculs numériques des trajectoires des corpuscules électriques dans le champ d'un aimant élémentaire. II. Faisceaux et trajectoires passant par un point; trajectoires spirales aux environs des trajectoires par l'origine. Skr. Videnskapsselsk. Kristiania 1913, Nr. 10, 58 S.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

W. Ackermann, Beobachtungen über Pyroelektrizität in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. Ann. d. Phys. **46**, 197—220, 1914.

J. R. Ashworth, A suggested definition of magnetic „permanence". Nat. **94**, 506, 1915.

R. Gans u. R. Loyarte, Über drehende Hysteresis. Arch. f. Elektrot. **3**, 139—150, 1915.

D. Holde, Über die elektrische Erregbarkeit und Leitfähigkeit flüssiger Isolatoren (Benzin, Petroläther usw.). Chem. Ber. **47**, 3239—3257, 1914.

J. S. Nicholson, The magnetisation of iron at high flux density with alternating currents. Electrician **74**, 464—467, 1915.

H. Rubens, Über Reflexionsvermögen und Dielektrizitätskonstante isolierender fester Körper und einiger Flüssigkeiten. Berl. Ber. **19**, 4—20, 1915.

R. L. Sanford, The temperature coefficient of magnetic permeability within the working range. Journ. Wash. Ac. **5**, 63—64, 1915.

W. Voigt, Bemerkungen zu einigen neueren Untersuchungen über Pyro- und Piezoelektrizität des Turmalins. Ann. d. Phys. **46**, 221—230, 1915.

R. H. Weber, Magnetische Eigenschaften der Salze und anderer Verbindungen der Eisengruppe. Jahrb. d. Rad. u. El. **12**, 74—113, 1915.

E. Wedekind u. C. Horst, Die Magnetisierbarkeit der Oxyde des Mangans, Chroms, Urans, Molybdäns und Wolframs. Chem. Ber. **48**, 105—112, 1915.

S. R. Williams, A comparison of the longitudinal and transverse Joule magnetostrictive effects in the same specimens of steel and nickel. Phys. Rev. **4**, 498—506, 1914.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

H. Augustin, Über die Dichte des flüssigen Wasserstoffs, den Brechungsexponenten und die Dispersion des flüssigen Wasserstoffs und des flüssigen Stickstoffs. Ann. d. Phys. **46**, 419—445, 1915.

N. P. K. J. O'N. Mc Cleland, A study of the absorption spectra of organic

substances in the light of the electron theory. Phil. Mag. **29**, 192—206, 1915.

P. D. Foote, The emissivity of platinum and the relation between total emissivity and resistivity. Journ. Wash. Ac. **5**, 1—7, 1915.

D. van Gulik, Über das Absorptionsspektrum des Chlorophylls. II. Ann. d. Phys. **46**, 147—156, 1915.

H. Ley u. **H. Hegge,** Lichtabsorption bei inneren Komplexsalzen. (Über innere Komplexsalze. XIV.) Chem. Ber. **48**, 70—85, 1915.

W. C. Mandersloot, Notiz über Doppelbanden der Reststrahlen von zweiatomigen Substanzen. Phys. Zeitschr. **16**, 36—37, 1915.

H. Rubens, Über Reflexionsvermögen und Dielektrizitätskonstante isolierender fester Körper und einiger Flüssigkeiten. Berl. Ber. **19**, 4—20, 1915.

K. Schaum, Polymorphismus und spektrale Absorption. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **14**, 216, 1914.

L. G. Wesson, Optical rotatory power and chemical constitution. Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2522—2532, 1914.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

E. C. C. Baly, Light absorption and fluorescence. Part II. Phil. Mag. **29**, 223—240, 1915.

F. Kittelmann, Beitrag zur Kenntnis der Erdalkaliselenidphosphore. Ann. d. Phys. **46**, 177—196, 1915.

E. Ohlon, Studien über Kathoden- und Kanalstrahlenlumineszenz mit diskontinuierlichem Spektrum und damit verwandte Erscheinungen. 81 S. Akad. Avhandling, Uppsala 1914.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

H. St. Allen, The magnetic field of an atom in relation to theories of spectral series. Phil. Mag. **29**, 40—49, 1915.

H. St. Allen, The series spectrum of hydrogen and the structure of the atom. Phil. Mag. **29**, 140—143, 1915.

N. Bohr, On the series spectrum of hydrogen and the structure of the atom. Phil. Mag. **29**, 332—335, 1915.

G. J. Elias, On the structure of the absorption lines D_1 and D_2. Proc. Amsterdam **17**, 720—731, 1914.

E. J. Evans, The spectra of helium and hydrogen. Phil. Mag. **29**, 284 bis 297, 1915.

W. J. Jones and **J. R. Partington,** On the ideal refractivities of gases. Phil. Mag. **29**, 28—35, 1915.

G. Kail, Messungen im Funkenspektrum der Platinmetalle: Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium und Platin im äußersten Ultraviolett. Wien. Ber. **123**, 1267—1304, 1914.

E. H. Nelthorpe, Observations of the grundspectra of alkali and alkaline earth metals. Astrophys. Journ. **41**, 16—27, 1915.

E. Paulson, Über das Spektrum von Gadolinium. Phys. Zeitschr. **16**, 7—8, 1915.

E. Paulson, Note on the blue spectrum of argon. Astrophys. Journ. **41**, 75—77, 1915.

E. Paulson, On the spectrum of palladium. Phil. Mag. **29**, 154—157, 1914.

E. Paulson, On the spectrum of yttrium. Astrophys. Journ. **41**, 72—75, 1914.

Rayleigh, On the widening of spectrum lines. Phil. Mag. **29**, 274—284, 1915.

R. Seeliger, Über die Emissionsbedingungen einiger Bandenspektra des Stickstoffs und Kohlenstoffs. Phys. Zeitschr. **16**, 55—59, 1915.

J. Stark u. **H. Lunelund,** Polarisation der Lichtemission der Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **46**, 68—84, 1915. Münch. Ber. **1914**, 205—222.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

H. St. Allen, The magnetic field of an atom in relation to theories of spectral series. Phil. Mag. **29**, 40—49, 1915.

H. du Bois, The universality of the Zeeman-effect with respect to the Stark-effect in canal-rays. Proc. Amsterdam **17**, 873—877, 1914.

A. Garbasso, Azione simultanea di un campo elettrico e di un campo magnetico sulla riga rossa dello spettro dell' idrogeno. Rend. Lomb. **47**, 812—816, 1914.

T. van Lohuizen, Le phénomène de Zeeman et les séries spectrales. Arch. Mus. Teyler **2**, 165—197, 1915.

H. Nagaoka and **T. Takamine,** Anomalous Zeeman effect in satellites of the violet lines (4359) of mercury. Phil. Mag. **29**, 241—252, 1915.

G. Wendt and **R. A. Wetzel,** The electric resolution of the series lines in the mercury spectrum. Phys. Rev. **4**, 549, 1914.

R. A. Wetzel, The transverse Stark effect upon aluminium doublets. Phys. Rev. **4**, 550, 1914.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

P. P. Ewald, Interferenzaufnahme eines Graphitkristalls und Ermittlung des Achsenverhältnisses von Graphit. Münch. Ber. **1914**, 325—327.

E. Keller, Diamantröntgenbilder. Ann. d. Phys. **46**, 157—175, 1915.

H. Kirschbaum, Intensität und Absorptionsindex der Röntgenstrahlen von Platin und Kohle. Ann. d. Phys. **46**, 85—129, 1915.

K. W. Kohlrausch u. **E. Schrödinger,** Über die weiche (β) Sekundärstrahlung von γ-Strahlen. Wien. Ber. **123**, 1319—1367, 1914.

J. Malmer, The high-frequency spectra of the elements. Phil. Mag. **28**, 787—794, 1914.

H. Seemann, Zur Röntgenspektrographie. Bemerkung zur vorstehenden Arbeit von E. Wagner. Phys. Zeitschr. **16**, 32—33, 1915.

E. Wagner, Das Röntgenspektrum des Platins. (Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von H. Seemann.) Phys. Zeitschr. **16**, 30—32, 1915.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

H. St. Allen, The magnetic field of an atom in relation to theories of spectral series. Phil. Mag. **29**, 40—49, 1915.

H. St. Allen, The series spectrum of hydrogen and the structure of the atom. Phil. Mag. **29**, 140—143, 1915.

St. J. Bates, The electron conception of valence. Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 789—793, 1914.

N. Bohr, On the series spectrum of hydrogen and the structure of the atom. Phil. Mag. **29**, 332—335, 1915.

A. D. Cole, Recent evidence for the existence of the nucleus atom. Science **41**, 73—81, 1915.

A. C. Crehore, The gyroscopic theory of atoms and molecules. Phil. Mag. **29**, 310—332, 1915.

G. v. Hevesy u. **F. Paneth,** Zur Frage der isotopen Elemente. (Erwiderung auf die gleichnamige Abhandlung von K. Fajans.) Phys. Zeitschr. **16**, 45—51, 1915.

P. Lipp, Freie organische Radikale. Jahrb. d. Rad. u. El. **12**, 35—74, 1915.

F. H. Loring, Number relations amongst the elements. Chem. News **111**, 13—15, 1915.

J. M. Nelson and **K. G. Falk,** The electron conception of valence. VI. Inorganic compounds. Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 274—286, 1915.

T. W. Richards, The present aspect of the hypothesis of compressible atoms. Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2417—2439, 1914.

J. R. Rydberg, Recherches sur le système des éléments. Journ. chim. phys. **12**, 585—639, 1914.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

E. Goldstein, On salts coloured by cathode rays. Chem. News **111**, 27 bis 29, 1915.

A. Kailan, Der Einfluß der durchdringenden Strahlung auf wässerige Fumar- und Maleïnsäurelösungen. Wien. Ber. **123**, 1427—1441, 1914.

A. S. Lose, Über den Einfluß der Glimmentladung auf den Voltaeffekt. (Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit des Herrn E. Wertheimer.) Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 3—18, 1915.

H. S. Taylor, The interaction of hydrogen and chlorine under the influence of alpha particles. Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 24—38, 1915.

L. Vegard, Über die elektrische Absorption in Entladungsröhren. Skr. Videnskapsselsk. Kristiania 1913, Nr. 7, 26 S.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

S. Berberich, Über das anodische Verhalten des Jodes, Arsens und Antimons. 56 S. München 1913.

L. M. Dennis and **B. J. Lemon**, The electrolysis of solutions of the rare earths. Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 131—137, 1915.

J. C. Ghosh, Alternating current electrolysis. Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2333—2346, 1914.

T. W. Richards and **F. O. Anderegg**, The inclusion of electrolyte by the deposit in the silver voltameter. Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 7—23, 1915.

R. Riedel, Beiträge zur Kenntnis der elektrolytischen Abscheidung des Nickels aus seiner Chloridlösung. Zeitschr. f. Elektrochem. **21**, 5—19, 1915.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

J. Bekk, Über das photographische Verhalten des stickstoffwasserstoffsauren Silbers. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **14**, 105—125, 1914.

J. Boeseken and **W. D. Cohen**, The reduction of aromatic ketones. III. Contribution to the knowledge of the photochemical phenomena. Proc. Amsterdam **17**, 849—870, 1914.

G. Ciamician u. **P. Silber**, Chemische Lichtwirkungen. XXXI. Chem. Ber. **48**, 181—187, 1915. XXXII. Ebenda **48**, 187—190, 1915. XXXIII. Ebenda **48**, 190—195, 1915.

H. M. Dawson, Über die Einwirkung des Lichtes auf Chlorwasser. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **14**, 196—215, 1914.

J. M. Eder, Über die Lichtempfindlichkeit reiner Quecksilberverbindungen. Wien. Ber. **123**, 435—440, 1914.

J. H. Mathews and **H. A. Curtis**, The photolysis of potassium iodate. Journ. phys. chem. **18**, 641—652, 1914.

H. Nordensen, Über die Bedeutung des Lichtes für die Bildung und Stabilität kolloidaler Lösungen. 164 S. Upsala 1914.

H. Stobbe, Photochemisches über Stilben und Phenylitaconsäureester. Journ. f. prakt. Chem. **90**, 551—554, 1914.

Ch. Winther u. **H. Oxholt-Howe**, Über die Lichtempfindlichkeit von Ferrisalzen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **14**, 196—212, 1914.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

A. Becker, Zusatzapparat zum Emanometer zur automatischen Messung des Emanationsgehalts von Emanatorien. Ber. Heidelb. Ak. **1914**, 25. Abh., 11 S.

W. Bothe, Die Gehaltsbestimmung schwach radiumhaltiger Substanzen durch Gammastrahlenmessung. Phys. Zeitschr. **16**, 33—36, 1915.

L. Flamm, Theoretische Untersuchungen über Ursache und Größe der Reichweiteschwankungen bei den einzelnen α-Strahlen eines homogenen Bündels. Wien. Ber. **123**, 1393—1426, 1914.

M. Siegbahn, Ein variabler Widerstand für radioaktive Messungen. Phys. Zeitschr. **16**, 10, 1915.

19. Strahlung aktiver Stoffe.

O. v. Baeyer, O. Hahn u. **L. Meitner,** Das magnetische Spektrum der β-Strahlen von Radiothor und Thorium X. Phys. Zeitschr. **16**, 6—7, 1915.

L. Meitner, Über die α-Strahlung des Wismuts aus Pechblende. Phys. Zeitschr. **16**, 4—6, 1915.

St. Meyer, V. F. Heß u. **F. Paneth,** Neue Reichweitenbestimmungen an Polonium, Ionium und Aktiniumpräparaten. Wien. Ber. **123**, 1459 bis 1488, 1914.

St. Meyer u. **V. F. Heß,** γ-Strahlmessung von Mesothorpräparaten. Wien. Ber. **123**, 1443—1458, 1914.

N. Tunstall and **W. Makower,** The velocity of the α-particles from radium A. Phil. Mag. **29**, 259—260, 1915.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

A. Becker u. **P. Jannasch,** Radioaktive und chemische Analyse der Uranpechblende von Joachimsthal. Jahrb. d. Rad. u. El. **12**, 1—34, 1915.

H. Beer, Ein Beitrag zur Chemie der Radioelemente. Le Rad. **11**, 123 bis 126, 1914.

O. H. Göhring, Über das neue Element Brevium und Versuche zur Auffindung seiner Isotopen. 58 S. Diss. Karlsruhe 1914.

B. Heimann, Über die Lebensdauer des Thoriums. Wien. Ber. **123**, 1369 bis 1372, 1914.

G. v. Hevesy u. **F. Paneth,** Zur Elektrochemie des Poloniums. Wien. Ber. **123**, 1619—1623, 1914.

G. v. Hevesy u. **F. Paneth,** Zur Frage der isotopen Elemente. (Erwiderung auf die gleichnamige Abhandlung von K. Fajans.) Phys. Zeitschr. **16**, 45—51, 1915.

A. Holmes u. **R. W. Lawson,** Zur Frage des Endproduktes der Thoriumreihe. Wien. Ber. **123**, 1373—1391, 1914.

S. C. Lind and **C. F. Whittemore,** The radium: uranium ratio in carnotites. Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2066—2082, 1914.

A. N. Lucian, The distribution of the active deposit of actinium in an electric field. Sill. Journ. **38**, 539—555, 1914.

F. Paneth, Über kolloide Lösungen radioaktiver Substanzen. II. Wien. Ber. **122**, 1637—1651, 1914.

F. Paneth u. **K. Fajans,** Über den Zusammenhang des Aktiniums mit der Uranreihe. Wien. Ber. **123**, 1627—1634, 1914.

F. Soddy, The density of lead from Ceylon thorite. Nat. **94**, 615, 1915.

R. W. Varder and **E. Marsden,** The transformation of actinium C. Phil. Mag. **28**, 818—821, 1914.

A. B. Wood, The volatility of thorium D. With a note on the relation β activities of thorium C and D. Phil. Mag. 28, 808—818, 1914.

21. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

S. Ono, Radioactivity of hot springs in the southern part of the province Higo. Proc. Tok. Math.-Phys. Soc. 7, 419—422, 1914.

H. Schlundt, The radioactivity of some Colorado springs. Journ. phys. chem. 18, 662—666, 1914.

F. Soddy, The density of lead from Ceylon thorite. Nat. 94, 615, 1915.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

12. Band. Jahr 1915. Heft 3.

Originalabhandlungen.

Ziele und Methoden der theoretischen Physik.[1]

Von **W. Wien.**

Über die Bedeutung der Theorie für die Wissenschaft bestehen keine Meinungsverschiedenheiten. Das kopernikanische Weltsystem, die Darwinsche Theorie der Entstehung der Arten würden an sich schon genügen, um den gewaltigen Einfluß theoretischer Überlegungen auf die ganze Denkweise der Menschen zu zeigen. Keine Naturwissenschaft kann ohne Theorie bestehen, denn aus ihr wird erst die Anregung zu experimenteller Forschung geschöpft, durch sie werden die Ergebnisse untereinander verbunden.

Aber es gibt eine theoretische Wissenschaft, die sich zu einer besonderen Disziplin ausgebildet hat, die ihre eigenen Forschungsmethoden besitzt und weiter ausbildet, die man als die eigentliche theoretische Wissenschaft bezeichnen kann, die theoretische Physik. Wie selbständig diese Wissenschaft geworden ist, kann man daran erkennen, daß es besondere Lehrstühle für sie gibt, daß manche ihrer Vertreter niemals einen physikalischen Apparat in die Hand genommen haben, und doch den Anspruch erheben dürfen, Physiker zu sein und bei physikalischen Fragen mitzusprechen.

Es ist schon eine gewisse äußerliche Trennung zwischen experimenteller und theoretischer Physik eingetreten, indem viele theoretische Physiker dem Experiment ganz fern stehen, dagegen viele experimentelle Physiker außerstande sind, die Methoden der theoretischen Physik zu handhaben, ja vielleicht sie überhaupt zu verstehen.

Viele der hervorragendsten Physiker haben sich schon früh der theoretischen oder der experimentellen Richtung zugewendet und jetzt

1) Festrede zur Feier des dreihundertzweiunddreißigjährigen Bestehens der königl. Julius-Maximilians-Universität zu Würzburg. Gehalten am 11. Mai 1914.

ist die Trennung schon so weit vorgeschritten, daß die jüngeren Physiker entweder theoretische oder experimentelle Physik studieren.

Ich kann diese scharfe Trennung von Theorie und Experiment nicht als zweckmäßig bezeichnen, weil der Physiker, der nie etwas anderes als Theorie getrieben hat, Gefahr läuft, sich in künstlichen und spitzfindigen Spekulationen zu verlieren ohne die Zurechtweisung zu erfahren, welche die Natur ihren Beobachtern immer aufs neue angedeihen läßt. Andererseits können dem rein experimentellen Forscher leicht die Anregungen fehlen, welche aus der Theorie für die Anstellung neuer Versuche fortwährend hervorgehen. So wird es auch weiter wünschenswert sein, nicht zu früh sich auf einen dieser beiden Zweige zu beschränken, wenn auch durch die fortwährende enorme Steigerung des Umfangs der Wissenschaft es schwer geworden ist, noch das ganze Gebiet der Physik, sowohl der experimentellen wie der theoretischen, vollständig zu beherrschen.

Die selbständige Entwickelung der theoretischen Physik ist bedingt gewesen durch die Anwendung mathematischer Methoden auf naturwissenschaftliche Probleme. Erst hierdurch erhalten wir die quantitativen Beziehungen, die wir durch Vergleich mit der Beobachtung prüfen können. Erst durch die Aufstellung quantitativer Gesetze wird eine wirkliche physikalische Theorie begründet, erst durch die zahlenmäßige Prüfung ihrer Aussagen durch die Beobachtung wird ihre Berechtigung erwiesen. Alle Theorien, die diese Feuerprobe nicht bestehen, müssen aus der Wissenschaft verschwinden. Deshalb sind bloß qualitative Theorien höchstens als Anregungen für Versuche brauchbar, als wirkliche Leistungen der theoretischen Physik wird man sie nicht ansehen können.

Weil zur Aufstellung und Prüfung physikalischer Gesetze mathematische Methoden angewendet werden müssen, spricht man auch von einer mathematischen Physik. Aber theoretische und mathematische Physik sind nicht dasselbe. Die mathematische Physik besteht mehr in der Ausbildung der für die Weiterbildung der theoretischen Physik erforderlichen mathematischen Hilfsmittel, während die theoretische Physik die Aufgabe hat, die Gesetze aufzustellen, durch die ein möglichst ausgedehntes Gebiet physikalischer Vorgänge beherrscht wird.

Hierin liegt auch der Unterschied zwischen einem Mathematiker und einem theoretischen Physiker begründet. Obwohl sich beide derselben Methoden bedienen, ist doch ihr Vorgehen durchaus verschieden. Der Mathematiker sucht Beziehungen zwischen geometrischen und Zahlen-Größen auf, während der theoretische Physiker von Voraussetzungen

ausgehen muß, deren er für die Auffindung der Naturgesetze bedarf. Der theoretische Physiker ist deshalb namentlich auf neuen Gebieten auf die Einführung von Hypothesen angewiesen. Er kann häufig durch die einfachsten mathematischen Hilfsmittel die wichtigsten Ergebnisse erhalten. Ferner ist der theoretischen Physik wie aller Naturerkenntnis eine notwendigerweise nur annähernde Erkenntnis möglich, und die Berechnungen sind ebenfalls nur angenäherte. Es würde sogar zwecklos sein, die Genauigkeit der Berechnung weiterzutreiben als der Genauigkeit der Beobachtungen entspricht. Dem Mathematiker dagegen kommt es auf absolute Genauigkeit an und er wird ungern auf einem Gebiet arbeiten, wo er sich mit näherungsweisen Berechnungen begnügen muß.

Die selbständige Entwickelung der theoretischen Physik ist auch besonders veranlaßt durch die hervorragenden wissenschaftlichen Persönlichkeiten. Die großen Meister der theoretischen Physik sind auch die größten Naturforscher gewesen.

Wie bei aller menschlichen Tätigkeit ist auch in der Wissenschaft die Bedeutung der Persönlichkeit eine große, aber am größten ist sie wohl in der theoretischen Physik. Bei den experimentierenden und beobachtenden Naturwissenschaften ist der Forscher an Methoden gebunden, die der Natur angepaßt sind; seine Freiheit wird auf Schritt und Tritt durch die Natur selbst und die ihm zur Verfügung stehenden Hilfsmittel eingeschränkt. Der Erfolg seiner Tätigkeit hängt wesentlich davon ab, ob ihm der Zufall eine neue Entdeckung in die Hand spielt. Die Leistung des Theoretikers dagegen ist in erster Linie durch die Gestaltungskraft seines Geistes bedingt. Er kann für die Auffindung seiner Hypothesen oder für die Vorstellungen, die er sich von den Naturvorgängen machen will, seiner Phantasie zunächst völlig freien Spielraum gewähren. Für eine rein theoretische Wissenschaft kann demnach der Willkür Tür und Tor offen stehen. In der Tat kann man finden, daß auf Gebieten der Naturwissenschaft, wo rein qualitative Theorien aufgestellt werden, häufig jeder Forscher seine besondere Theorie hat. Auch in der Physik gibt es Gebiete, wo in dieser Weise theoretisiert wird und wissenschaftliche Neuerungen sich nicht beweisen lassen, sondern durch Gewaltmaßregeln aufgedrängt werden sollen.

Aber die wahre theoretische Physik besitzt das Palladium, durch das sie vor der Willkür geschützt wird, die quantitative Vergleichung mit den Beobachtungen.

Durch die Forderung der zahlenmäßigen Prüfung wird die Freiheit des theoretischen Physikers gewaltig eingeschränkt. Er muß alle

Theorien verwerfen, die keine quantitative Übereinstimmung zeigen, und jeder, der in dieser Weise theoretische Physik getrieben hat, wird finden, daß der bei weitem größte Teil der Gedanken, die er zur Erklärung gewisser Vorgänge gefaßt hat, sich als unbrauchbar erweist. Diese Aussiebung durch die Natur selbst ist eine so große, daß sehr viele theoretische Physiker zeitweilig zur Unfruchtbarkeit verurteilt wurden. Während der gute Experimentator immer wieder auch nach vielen Mißerfolgen etwas Brauchbares schaffen wird, kann der theoretische Physiker vielleicht sehr lange erfolglos arbeiten, wenn ihm nicht die richtigen Gedanken kommen. Helmholtz hat diese Qual des erfolglosen Denkens geschildert und diese wird sich um so leichter einstellen, je höher die Ansprüche sind, die der Forscher an seine Arbeit stellt. Von diesen Schwierigkeiten hat der bloß qualitative Theorien aufstellende Forscher keine Vorstellung; denn es macht meistens nicht die mindeste Schwierigkeit, gleich ein halbes Dutzend von Hypothesen aufzustellen, welche Naturvorgänge erklären, solange man auf die genaue quantitative Prüfung verzichtet.

Trotz der außerordentlichen Beschränkung, welche die Forderung der Aufstellung quantitativer Gesetze dem theoretischen Physiker auferlegt, ist die Freiheit doch noch groß genug, um für die wahrhaft großen Forscher die Entfaltung ihrer Persönlichkeit zu ermöglichen.

Tatsächlich ist die Richtung, in der die Entwickelung der Wissenschaft zu gehen hat, keineswegs durch die Natur so fest vorgeschrieben, daß keine Abweichungen möglich wären. Wenn auch die mathematische Form der Naturgesetze schließlich eine bestimmte sein muß, so kann dieses Ziel doch auf verschiedenen Wegen erreicht werden, die dann auf die weitere Entwickelung entscheidenden Einfluß haben können. Es kommt dazu, daß bei der nur angenäherten Gültigkeit aller Naturgesetze die Abweichungen nach verschiedenen Richtungen möglich erscheinen, so daß dem theoretischen Physiker doch ein gewisses Maß von Bewegungsfreiheit bleibt. Dann kann es für die weitere Entwickelung der Wissenschaft maßgebend sein, welcher Weg von einer führenden Persönlichkeit eingeschlagen wird. Je größer diese Persönlichkeit ist, um so größer wird der Impuls sein, den die Bewegung der Wissenschaft in einer bestimmten Richtung erhält, die dann zuweilen sehr lange Zeit beibehalten wird. Es hat wohl keine wissenschaftliche Persönlichkeit von größerer Kraft gegeben als Isaac Newton. Goethe, der ihn in seiner Farbenlehre heftig bekämpft, wirft ihm Gewalttätigkeit vor. Aber es hat auch wieder keinen Forscher gegeben, bei dem das subjektive Element mehr in den Hintergrund tritt und alles per-

sönliche hinter der Sache zu verschwinden scheint, als bei Newton. Die Macht, die Newton anwendet, ist eben die der wahren wissenschaftlichen Methode und es ist nicht zu verwundern, daß sie eine ungeheure überzeugende Kraft besaß. Jedenfalls viel mehr als die heftigen Ausfälle, die manchmal bei wissenschaftlichen Meinungsverschiedenheiten gemacht werden und auf die auch Goethe besser verzichtet hätte.

Die Begründung der theoretischen Mechanik und die Aufstellung des Gravitationsgesetzes durch Newton ist die bedeutendste Leistung, deren die theoretische Physik bis jetzt fähig gewesen ist. Bei ihr ist die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Theorie und der Beobachtung so groß, daß auch die neuere außerordentliche Verfeinerung der astronomischen Hilfsmittel keine sichere Abweichung ergeben hat. So groß ist denn auch der Einfluß dieser Theorie gewesen, daß man hier den Schlüssel zu allen physikalischen Vorgängen zu haben meinte. Helmholtz bezeichnet es noch in seiner Schrift über die Erhaltung der Kraft als die Aufgabe der theoretischen Physik, alle Vorgänge auf anziehende und abstoßende Kräfte zurückzuführen, die in dem Gravitationsgesetz sich so erfolgreich erwiesen hatten. Erst in der neueren Zeit sind wir in dieser Frage kritischer geworden, so daß die in der Richtung des Abstandes wirkenden Kräfte viel weniger als früher in der Physik benutzt werden.

Es ist natürlich, daß eine bedeutende wissenschaftliche Persönlichkeit, die große Erfolge errungen hat, auch eine große autoritative Bedeutung erhält. So sehr wir an den wissenschaftlichen Leistungen auch der hervorragendsten Forscher Kritik zu üben uns vorbehalten, so wird sich niemand der Einwirkung eines großen Forschers ganz entziehen können. Daß hierdurch manchmal die Entwickelung der Wissenschaft ungünstig beeinflußt wird, ersehen wir auch an dem Beispiele Newtons. Er stellte seine Emanationstheorie des Lichtes der Wellentheorie von Huygens gegenüber, und so groß war seine Autorität, daß die Wissenschaft mehr als hundert Jahre lang der Newtonschen Theorie folgte. Heute ist die wissenschaftliche Arbeit so intensiv, daß es kaum mehr möglich sein dürfte, daß sich die theoretische Physik so lange Zeit auf einer falschen Bahn bewegt. Aber daß wir für kürzere Zeit durch eine originelle Persönlichkeit auf einen falschen Weg gerissen werden, kann auch in der jetzigen Zeit vorkommen.

Welches sind denn nun die Aufgaben und Methoden der theoretischen Physik?

Man hat früher die induktive und die deduktive Methode in der

Wissenschaft unterschieden. Die erstere soll von speziellen Erfahrungen aus allmählich zu allgemeineren Einsichten gelangen, die zweite aus allgemeinen Voraussetzungen spezielle Folgerungen ziehen. Kant verlangte noch von jeder Wissenschaft, daß sie aus einheitlichen Prinzipien logisch entwickelt werde. Chemie und experimentelle Physik erkannte er nicht als Wissenschaft an. Dagegen war ihm die theoretische Physik das Muster einer Naturwissenschaft. Heute haben sich die Ansichten wesentlich geändert. Ganz abgesehen von dem Kantschen Standpunkt ist der Unterschied zwischen induktiver und deduktiver Methode kaum mehr streng aufrecht zu erhalten.

Die theoretische Physik ist nur zum Teil als deduktiv zu bezeichnen. Sie wird erst deduktiv, wenn durch lange Vorarbeit ein allgemeines Gesetz gewonnen ist, aus dem sich nun weitere Folgerungen ziehen lassen. Aber bei der Vorarbeit muß das induktive Verfahren vorausgegangen sein. Ähnlich liegt es mit dem Begriff der Kausalität, der gerade in der Entwickelung der theoretischen Physik eine große Rolle gespielt hat. Wenn man die Kausalität als den Satz von Ursache und Wirkung bezeichnet, so hat er in der theoretischen Physik mehr verwirrend als aufklärend gewirkt. Durch die Bezeichnung einer Kraft als Ursache, dagegen einer Bewegung als Wirkung ist in die Mechanik eine Unklarheit gebracht, die erst durch Kirchhoff beseitigt wurde, indem er als Aufgabe der Mechanik hinstellte, die Bewegungen vollständig und aufs einfachste zu beschreiben. Diese Beschreibung ist nun aber nicht etwa im Sinne einer Erdbeschreibung zu denken, sondern es handelt sich um die Aufstellung von mathematischen Beziehungen, durch deren Auflösung sämtliche Fragen beantwortet werden können, die man über die beschriebene Bewegung stellen kann. Diese Aufstellung funktioneller Zusammenhänge ist recht eigentlich die Aufgabe der theoretischen Physik. Von Kausalität ist dabei nicht die Rede. Wenn in den Wellen der drahtlosen Telegraphie elektrische und magnetische Kräfte existieren, so würde es nicht richtig sein, die magnetischen Kräfte als Wirkung der elektrischen zu bezeichnen, wie wir es bei dem Elektromagneten zu tun gewohnt sind. Elektrische und magnetische Kräfte sind eben immer miteinander verknüpft, ohne daß man die eine als Wirkung, die andere als Ursache zu bezeichnen berechtigt wäre.

So ist es allmählich gelungen, die theoretische Physik aller metaphysischen Reste vollständig zu entkleiden und ihre vornehmste Aufgabe darin zu erblicken, die mathematisch ausgedrückten Naturgesetze aufzustellen und Folgerungen aus ihnen zu ziehen.

Wenn wir nun aber nach den Methoden fragen, deren sich die theoretische Physik zu bedienen hat, so können wir keine allgemeine Antwort darauf geben. Es ist schon der Gedanke ausgesprochen, daß die Wissenschaft ebenso wie ein gut organisierter Verwaltungsapparat automatisch weiter arbeitet, nachdem einmal die Methoden der Forschung festgelegt sind. In der Tat haben wohl auch die großen Forscher des 17. und 18. Jahrhunderts geglaubt, daß in der analytischen Mechanik die Grundlagen der exakten Naturwissenschaft, ja überhaupt aller Erkenntnis gelegt seien. Diese Anschauung hat in dem bekannten Ausspruch ihren Ausdruck gefunden, daß es nur der Integration eines genügend allgemeinen Systems von Differentialgleichungen bedürfe, um zu wissen, wer die schwarze Maske war. Solche Übertreibungen können wir der Begeisterung über die großen Leistungen der theoretischen Physik zugute halten. Jetzt sind wir viel bescheidener geworden. Wir wissen, daß die analytische Mechanik, weit entfernt die ausreichende Grundlage der ganzen Naturwissenschaft zu sein, nicht einmal ausreicht für das Gebäude der theoretischen Physik. Alle Versuche, die elektromagnetischen Vorgänge auf die Mechanik zurückzuführen, sind als gescheitert zu betrachten. So hat sich die theoretische Physik hier neue Grundlagen schaffen müssen, und es ist wahrscheinlich, daß sie noch oft in die Lage kommen wird, diese Grundlagen zu erweitern. Es ist das in mancher Beziehung bedauerlich. Wir sehen, daß die Natur viel zusammengesetzter und verwickelter ist, als wir früher anzunehmen geneigt waren. Es müssen deshalb auch die Grundbegriffe, mit denen gearbeitet wird, allgemeiner gefaßt werden. Das hat zur Folge, daß das Verständnis der Wissenschaft erheblich erschwert wird. Die Begriffe der Kraft und Masse, auf die die alte Mechanik gebaut wurde, sind allmählich jedem Gebildeten geläufig geworden, wenigstens bildet sich jeder ein, sich etwas Bestimmtes dabei vorstellen zu können. Aber elektrisches und magnetisches Feld, elektrische Ladung kommen uns ungleich abstrakter vor. Tatsächlich weiß man von der Masse und der Kraft nicht mehr als von elektrischen Ladungen, aber die ältere Gewohnheit beansprucht ihr Recht. Nun geht aber tatsächlich die Abstraktion viel weiter. In der neueren Relativtheorie sind die Ansprüche an unser Denken sehr erheblich gesteigert. Die Forderung, uns von Altgewohntem frei zu machen, ist sehr gewachsen, wie man daran erkennen kann, daß der Begriff der absoluten Zeit aufgegeben werden soll und die Zeit als die vierte und noch dazu imaginäre Raumdimension uns entgegentritt. Mag nun diese Theorie richtig sein oder nicht, jedenfalls dürfen wir nicht hoffen,

künftig mit weniger abstrakten Begriffen auszukommen. Die Theorie der Bewegung selbst ist uns wie alle allgemeinen Naturgesetze durch die Erfahrung aufgedrängt. Der Gedanke, daß es nur eine relative Bewegung gibt, ist alt und immer sehr einleuchtend gewesen. In der alten Mechanik hat er sich als durchführbar erwiesen. In der Optik, wo man die Existenz des Lichtäthers annahm, war immer eine Bewegung relativ zu diesem Träger der Lichtwellen möglich. Die neuere Theorie der Relativität muß daher, wenn sie folgerichtig sein will, den Lichtäther leugnen. Dadurch verzichten wir auf die Vorstellung eines Mediums, in welchem sich nach der bisherigen Vorstellung die Lichtwellen ausbreiten. Dadurch, daß wir uns die Lichtwellen als elektrische und magnetische Kräfte im leeren Raum vorstellen sollen, entfernen wir uns wieder von gewohnten Vorstellungen. Weitere Folgerungen, wie die, daß jede Energie, welcher Art sie sei, wie die Materie träge Masse hat, führen uns schon wieder weit über das vorliegende Erfahrungsgebiet hinaus. Dieser Schluß wirft wieder eine neue Frage auf, ob nun, da sonst alle Masse der Schwerkraft unterliegt, dies auch für die Energie der Fall ist. Ein an einem Himmelskörper vorübergehender Lichtstrahl müßte hiernach, weil in dem Lichtstrahl sich Energie fortpflanzt, eine Ablenkung erfahren. Wenn dies aber wirklich der Fall ist, so ist die Lichtgeschwindigkeit nicht unveränderlich, sondern von der Schwerkraft abhängig und dann entzieht sich die neuere Relativitätstheorie selbst den Boden, da sie auf der Annahme der unveränderlichen Lichtgeschwindigkeit aufgebaut ist. In engem Zusammenhange mit diesen Fragen steht das Problem, das Prinzip der Relativität so zu verallgemeinern, daß es nicht nur für konstante Geschwindigkeiten, sondern überhaupt für alle Bewegungsvorgänge gilt. Es erscheint sehr fraglich, ob sich diese Verallgemeinerung wird durchführen lassen. Jedenfalls müßte die Theorie dann so verwickelt sein, daß der Gewinn zweifelhaft bleibt.

Für den unbeteiligten Beobachter kann die heutige theoretische Physik leicht den Eindruck eines Chaos machen, eines Trümmerfeldes zerschlagener Theorien, aus dem nur hier und da ein Säulenstumpf einer alten Theorie stehend hervorragt. Aber die Verhältnisse liegen doch tatsächlich günstiger. Ich möchte die theoretische Physik vergleichen mit einem Koloniallande von unbegrenzter Ausdehnung. Das der Kultur gewonnene Gebiet ist in festen Besitz genommen, aber an den Grenzen arbeiten die Pioniere daran, die Grenzen immer weiter hinauszurücken. Die Pionierarbeit vergangener Zeit hat dazu gedient, das Land der Kultur zu gewinnen, sie ist gefestigt und gesichert. Das

Vorrücken der Grenzen erfordert aber immer neuen Kampf und neue Arbeit und manche Anstrengung wird hier vergeblich sein. Wir leben in einer Zeit, in der diese Grenzen besonders weit hinaus gerückt werden, und wir sind gewohnt, unsere Blicke besonders nach dem Grenzlande zu richten.

So darf die theoretische Physik sich niemals mit dem Gedanken beruhigen, daß sie die endgültigen Methoden ihrer Forschungsweise geerbt hat. Sie muß diese Methoden immer den Bedürfnissen der Wissenschaft anpassen und, wenn es nötig wird, neue ersinnen. Der Physiker ist ja von jeher darauf angewiesen, seine Meßmethoden, seine Apparate, seine Theorien selbst zu schaffen. Selbst bei der Mathematik kann er bei der neueren Entwickelung dieser Wissenschaft kaum mehr Anleihen machen. Andere Disziplinen der Naturforschung entnehmen der Physik das Mikroskop, die Wage, die elektrischen Apparate, häufig ohne sich von der Wirkungsweise dieser Hilfsmittel genaue Rechenschaft geben zu können. Die Physik ist in der Ausbildung ihrer Hilfsmittel glücklicherweise ganz unabhängig.

Ein sehr lehrreiches Beispiel für die Ausbildung selbständiger neuer Methoden in der theoretischen Physik bietet die Entwickelung der sogenannten Statistik.

Früher hat man von der theoretischen Physik verlangt, die gesetzmäßigen Zusammenhänge der Naturvorgänge aufzusuchen. Die statistische Methode verzichtet zunächst ganz auf die Auffindung der elementaren Gesetze und gelangt doch zu überraschenden Ergebnissen, die ihre Bestätigung durch die Erfahrung gefunden haben. Die Statistik ist zuerst auf die menschlichen Massenerscheinungen angewandt worden. Sie beschäftigt sich mit einer großen Zahl von Individuen, die in einem bestimmten Merkmal übereinstimmen. Die Gesamtheit erfährt Einflüsse durch die Zustandsänderungen der Individuen im Laufe der Zeit und die Statistik hat den Ablauf dieser Änderungen der Gesamtheit festzustellen.

In dieser Statistik muß zuerst die meist sehr mühsame Arbeit der Zählung vorgenommen werden. Diese Zählung muß auf eine sehr große Zahl von Individuen ausgedehnt werden, wenn man zu einigermaßen sicheren statistischen Ergebnissen gelangen will. Erst wenn genügendes Material vorliegt, kann zu der theoretischen Durcharbeitung geschritten werden. Hierbei benutzt man entweder die absoluten Zahlen, die relativen Zahlen oder die Mittelwerte. Die absoluten Zahlen spielen in der Bevölkerungsstatistik eine große Rolle, die relativen Zahlen lassen die Existenz gewisser Gesetzmäßigkeiten erkennen,

deren Begründung der Zukunft vorbehalten bleibt. Ich erwähne als Beispiel die Tatsache, daß auf 100 Mädchengeburten 105 Knabengeburten fallen. Wenn man auf die Abweichungen von diesem Verhältnis die Wahrscheinlichkeitsrechnung anwendet, so erhält man eine auffallende Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung. Neuerdings hat man mathematische Methoden zur Darstellung statistischer Reihen auf Grund der Wahrscheinlichkeitsrechnung ausgebildet. So hat man verhältnismäßig einfache Formeln zur Gewinnung der sogenannten Häufigkeitskurve aufgestellt. Man kann z. B. für die Ehescheidungen eine Kurve erhalten, die sich den Beobachtungen eng anschließt, in den ersten drei Jahren zu einem Maximum ansteigt, um dann asymptotisch auf Null zu fallen.

Die unzähligen Probleme der menschlichen Statistik stehen alle auf dem Boden der Wahrscheinlichkeitsrechnung und die Anwendung dieser mathematischen Disziplin stellt die strengsten Anforderungen an die Einführung scharf definierter Begriffe. Bei der Theorie der Sterblichkeit z. B. hat man streng zu unterscheiden zwischen wahrscheinlicher und wahrscheinlichster Lebensdauer. Die wahrscheinliche Lebensdauer ist die Zeit, die von einem bestimmten Lebensalter an nicht lebend zu erreichen ebenso wahrscheinlich ist als sie zu überleben. Die wahrscheinlichste Lebensdauer dagegen berechnet sich aus dem Maximum der Lebenswahrscheinlichkeit, ist also eine ganz andere Größe.

Die schematische Ausbildung dieser Statistik ist zu einem umfangreichen Lehrgebäude emporgewachsen und bildet die Unterlage wichtiger nationalökonomischer Probleme, wie der Berechnung der Invaliditäts- und Altersrenten, überhaupt der gesamten Theorie der Versicherungen. Nun hat sich auch die theoretische Physik dieser statistischen Methoden bemächtigt, hat ihnen ihren eigenen Stempel aufgedrückt und wendet sie in immerwachsendem Umfange an. Obwohl der erste Anfang dieser Theorien nicht viel älter als ein halbes Jahrhundert ist, sind sie doch schon zu einer außerordentlichen Bedeutung emporgewachsen, so daß sie sich heute im Mittelpunkt der theoretischen Physik befinden. Die Grundlage dieser Anwendung der Statistik auf physikalische Probleme verdankt die Physik der von der Chemie eingeführten Atomistik. Da wir uns jeden sichtbaren Körper aus einer ungeheuren Zahl von Atomen vorzustellen haben, können wir auch die Methoden der Wahrscheinlichkeitsrechnung anwenden. Die physikalische Statistik hat die Gesetze der atomistischen Massenerscheinungen aufzustellen ähnlich wie bei der Theorie der menschlichen Massenerschei-

nungen. Man kann sogar sagen, daß die Umstände hier günstiger liegen, weil wir es erstens immer mit einer viel größeren Zahl von Atomen zu tun haben als in der Statistik mit menschlichen Individuen, dann aber auch weil die Gesetze, unter denen die Veränderungen ablaufen, jedenfalls unveränderlich sind, was bei den menschlichen Verhältnissen zweifelhaft ist. Einer der ersten und wichtigsten Begriffe, den die Statistik in die Physik eingeführt hat, ist der der mittleren freien Weglänge. Die Atome eines erwärmten Gases befinden sich in beständiger unregelmäßiger Bewegung. Bei dieser Bewegung erfahren die Atome Zusammenstöße, und zwar wird die Wegstrecke, die ein Atom zwischen zwei Zusammenstößen zurücklegt, sehr verschieden sein. Aber man kann einen Mittelwert dieser Wegstrecken bilden, den man eben die mittlere freie Weglänge nennt.

Die mittlere freie Weglänge wird von der Anzahl der Moleküle und von ihrer Größe abhängen. Sie ist eine meßbare Größe, weil von ihr z. B. die Ausbreitung der Wärme in einem Gase bestimmt wird. Die Größe der Moleküle, multipliziert mit ihrer Anzahl, gibt uns das von der Materie wirklich eingenommene Volumen, das wir im flüssigen Zustande annähernd dem wirklichen Volumen gleichsetzen können. So haben wir zwei Beziehungen, die Zahl und Größe der Moleküle enthalten, so daß wir jede von beiden berechnen können. Seit dieser ersten Schätzung hat sich die Zahl der Wege, auf denen man zur Bestimmung der Anzahl der Atome gelangen kann, sehr vermehrt. Besonders wichtig sind die Methoden, die zuerst die elektrische Elementarladung zu bestimmen erlaubten. Aus dem durch die Elektrolyse bekannten Verhältnis von Masse zu Ladung kann man das Gewicht des einzelnen Atoms ableiten, woraus sich dann auch unmittelbar die Anzahl ergibt. Helmholtz war der erste, der die atomistische Struktur der Elektrizität aus den Vorgängen der Elektrolyse erschlossen hat und aussprechen konnte, daß jedes geladene Atom immer nur ein ganzes Vielfache einer unveränderlichen elektrischen Elementarladung aufnehmen kann. Seitdem sind wir in der Kenntnis dieser elektrischen Elementarladung erheblich fortgeschritten. Die negative elektrische Elementarladung tritt bei den verschiedenen neuentdeckten Strahlungen als schnell bewegtes Elektron selbständig und ohne Verbindung mit der Materie auf. In den Kathodenstrahlen einer Hittorfschen Röhre können wir diese bewegten Elektronen beobachten und dem Einfluß fremder Kräfte unterwerfen. Wir können diese Elektronen durch Auftreffen auf feste Körper die Röntgenstrahlen erzeugen lassen. Die entsprechende positive Elementarladung hat man bis jetzt nicht auffinden

können und es hat den Anschein, als ob die positive Ladung nur durch das Fehlen negativer Elektronen bedingt sei. Die Bestimmung der elektrischen Elementarladung gelingt nun auf verschiedene Weise. Der einfachste Weg ist die Abzählung der α-Strahlen des Radiums. Die α-Strahlen bestehen aus doppelt geladenen Heliumatomen und jedes einzelne α-Atom löst auf einem mit Zinksulfid bedeckten Schirm eine beobachtbare Lichtwirkung aus. Man kann also direkt die Anzahl der auftreffenden α-Atome zählen und die von ihnen mitgeführte Elektrizitätsmenge messen. Hieraus erhält man die elektrische Elementarladung, und da das Verhältnis zwischen Masse und Ladung bekannt ist, gewinnt man auch das Gewicht eines Atoms und damit ihre Anzahl.

Die mit Hilfe der verschiedensten Methoden gewonnenen Zahlen der Atome eines Gases in einem Kubikzentimeter stimmen sehr befriedigend überein, so daß man diese Zahl jetzt als eine der am besten bekannten in der Physik ansehen kann.

Eine andere sehr wichtige Folgerung der Statistik war die Feststellung, daß sich die Bewegungsenergie gleichmäßig auf die einzelnen Bewegungsmöglichkeiten der Atome verteilt, wobei bei einem freien Atom jede Raumdimension eine Bewegungsmöglichkeit darstellt. So haben in einem Gase, das aus verschiedenen Atomen besteht, die verschiedenen Atome alle dieselbe mittlere Bewegungsenergie. Das hat zu einer wichtigen Folgerung geführt, nämlich zur Theorie der sogenannten Brownschen Bewegung.

Es war schon lange bekannt, daß man im Mikroskop bei sehr starker Vergrößerung in einer Flüssigkeit unregelmäßige Bewegungen sehr kleiner Fremdkörper beobachtet. Erst in neuerer Zeit hat man die richtige Erklärung darin gefunden, daß es sich um Bewegungen handelt, die durch die Molekularbewegung veranlaßt werden. Die kleinen Fremdkörper verhalten sich wie die Atome eines Gases von sehr hohem Atomgewicht und die mittlere Bewegungsenergie eines solchen muß eben so groß sein, wie die jedes andern Atoms. In der Tat hat man nun die Bewegung dieser kleinsten Teilchen beobachten, ihre Geschwindigkeit und mittlere Bewegungsenergie messen können. Es hat sich eine überraschende Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung ergeben und man kann in diesen Beobachtungen eine der sichersten Stützen für die Richtigkeit der statistischen Methode erblicken.

Wenn somit die Statistik in der Molekulartheorie große Erfolge erreicht hat, so sind ihr doch erhebliche Schwierigkeiten entgegengetreten, deren Überwindung immer noch nicht gelungen ist.

Diese Schwierigkeiten traten zuerst deutlich hervor in der Theorie

der Wärmestrahlung. Diese Strahlung rührt von der Wärme der Körper her und wird daher jedenfalls durch die Molekularbewegung veranlaßt. Die ungeordneten Bewegungen der Moleküle, die zur Anwendung der Statistik geführt haben, müssen auch in die Wärmestrahlung etwas Ungeordnetes hineintragen, so daß auch die Strahlung der statistischen Behandlung zugänglich sein muß. Nun unterscheidet sich aber die Strahlung von der Molekularbewegung dadurch, daß sie auch im leeren Raum existiert, wo wir keine Veranlassung haben, etwas der Molekularstruktur der Körper Entsprechendes vorauszusetzen. Dies erschwert die Anwendung der Statistik, die sich auf die Möglichkeit einer Abzählung gründen muß. Trotzdem hat man die in der Gastheorie bewährte Statistik auch mit Erfolg auf die Strahlung anwenden können, wenn man sich nur auf Strahlung von verhältnismäßig großer Wellenlänge beschränkt. Man kann dann den Satz der gleichmäßigen Verteilung der Energie auf die Bewegungsmöglichkeiten auch auf die Strahlung anwenden, indem man sich die Strahlung aus Wellensystemen zusammengesetzt denkt, die etwa den Wellen auf einer Violinseite analog sind. Alle Wellensysteme, die als stehende Wellen auf einer Violinseite möglich sind, stellen Bewegungsmöglichkeiten dar und auf jede solche Welle muß der gleiche Energiebetrag fallen, dessen Größe außerdem durch die Bewegungsenergie eines Atoms bestimmt ist. In der Tat erhält man auf diese Weise das für lange Wellen richtige Strahlungsgesetz und auch den richtigen Betrag der Strahlungsenergie.

Diese neue glänzende Bestätigung der Statistik ist dann wesentlich dadurch beeinträchtigt, daß das so abgeleitete Strahlungsgesetz zu gelten aufhört, wenn man zu kurzen Wellenlängen übergeht. Es ist ganz sicher, daß hier die gewöhnliche Statistik vollständig versagt. Um zu einem Strahlungsgesetz zu gelangen, das mit der Erfahrung übereinstimmt, muß man ein ganz anderes statistisches Verfahren benutzen, das sich am einfachsten so deuten läßt, daß die Energie der vorkommenden Schwingungen bei der statistischen Verteilung nicht in beliebig kleine Teile zerlegt werden kann, sondern an gewisse nicht weiter teilbare Energieelemente gebunden ist. Diese Annahme der Energieelemente spielt eine große Rolle in der neuesten Entwickelung der theoretischen Physik. Was diese Hypothese sehr schwer verständlich macht, ist der Umstand, daß die Größe dieser Energieelemente nicht unveränderlich ist, sondern von der Schwingungszahl abhängt. Je schneller die Schwingungen erfolgen, um so größer müssen diese Energieelemente sein, wenn man mit den thermodynamisch ableitbaren

Gesetzen der Strahlung in Übereinstimmung bleiben will. Man sieht, daß die Hypothese der Energieelemente nur eine Deutung der besonderen statistischen Behandlung ist, die von der Strahlungstheorie gefordert wird. Es hat sich nun gezeigt, daß diese Art die Statistik durchzuführen auch für andere physikalische Gebiete notwendig ist. Es war schon lange bekannt, daß die spezifischen Wärmen der einatomigen festen Körper mit der Temperatur abnehmen. Neuerdings hat man diese Abnahme bis zu sehr tiefen Temperaturen verfolgen können. Diese Abnahme läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß die Wärmeenergie sich auf die Atome statistisch nach Energieelementen verteilt, und zwar stimmen auch hier Beobachtungen und Theorie auf das befriedigendste überein.

Es ist nicht zu verwundern, daß die elementaren Vorgänge, die einer solchen, nur für die statistische Behandlung ersonnenen Hypothese zugrunde liegen, sehr schwer erkannt werden können. In der Tat paßt diese Hypothese sehr wenig in den Rahmen der übrigen theoretischen Physik. So lange wir diese Vorgänge nur mit rein statistischen Methoden behandeln können, wird es schwer sein, die elementaren Gesetze aufzufinden. Im allgemeinen können wir nur die gemeinsame Wirkung sehr vieler Atome beobachten. So lange dies der Fall ist, sind wir auf statistische Methoden angewiesen. In den einzelnen Fällen, wo es gelungen ist, auch die Wirkung des einzelnen bewegten Atoms zu beobachten, wie bei der Lichterregung durch die α-Strahlen, erstreckt sich diese doch auf eine große Zahl von ruhenden Molekülen und erhält daher wieder einen statistischen Charakter. So können wir sagen, daß die statistischen Methoden in dem Maße an Bedeutung gewinnen werden, als sich die Physik mit molekularen und atomistischen Vorgängen beschäftigen wird, was man wohl als ihre Hauptaufgabe für die nächste Zukunft bezeichnen kann.

Die Statistik sagt uns, daß die Aussendung des Lichtes ein unstetiger Vorgang ist, wie es der Hypothese der Energieelemente entspricht. Aber die allgemeinen physikalischen Gesetze scheinen auch für die Lichtemission zu gelten. Man wird deshalb so lange als irgend möglich an der allgemeinen Gültigkeit der Gesetze der theoretischen Physik auch für die Atome festhalten und die besonderen Eigentümlichkeiten der atomistischen Vorgänge durch besondere Zusatzkräfte erklären müssen, die im Innern der Atome auftreten.

Wie nun auch die Theorie des Atoms und ihre Beziehungen zu den Energieelementen sich in Zukunft gestalten mag, eines muß man doch vor allem im Auge behalten, daß diese Energieelemente nur durch

die Statistik eingeführt sind. Und man kann die Ergebnisse der Theorie auch so deuten, daß die Unordnung in den Molekularbewegungen, wie sie durch die Wärmebewegungen hervorgerufen wird, nur bei sehr hohen Temperaturen eine vollständige ist, daß sonst aber in einer von der Schwingungszahl abhängigen Weise mit abnehmender Temperatur die Bewegung in eine vollständig geordnete übergeht. Die gewöhnliche Wahrscheinlichkeitsrechnung können wir auf molekulare Vorgänge nur anwenden, wenn wir nach dem Satz vom zureichenden Grund jede Abweichung von der völligen Unregelmäßigkeit leugnen. Wenn aber in der Natur der Molekularbewegungen irgendwelche Regelmäßigkeiten liegen, so kann die Anwendung der gewöhnlichen Statistik versagen. Man darf daher aus der Theorie der Energieelemente keine zu weitgehenden Schlüsse auf die elementaren Vorgänge ziehen.

Es erscheint nicht ganz unmöglich, in den inneren Bau des Atoms auch ohne Statistik einzudringen. Ein solcher Weg wäre, falls er sich als gangbar erwiese, natürlich viel aussichtsreicher. Die Möglichkeit hierzu wird durch die Spektrallinien geboten. Bei diesen unterliegt nämlich eine beobachtbare Größe nicht der statistischen Unregelmäßigkeit, die Schwingungszahl, durch welche die Farbe der Linie bestimmt wird. Viele Spektrallinien sind außerordentlich fein und nur zu erklären durch sehr regelmäßige Schwingungen der Elektronen während einer großen Anzahl von Schwingungen, die nach Millionen zählt.

Diese Spektrallinien haben sich in bestimmte Reihen einordnen lassen, in denen man die Schwingungszahlen der aufeinander folgenden Linien durch Einsetzen der ganzen Zahlen in eine Formel von einfachem Bau erhält. Was diese sogen. Spektralserien von anderen Eigenschwingungen, z. B. von der Reihe der Obertöne auf einer Violinseite unterscheidet, ist die Eigentümlichkeit, daß die Obertöne der Violine bis zu immer größer werdenden Schwingungszahlen fortschreiten, während die Spektralserie eine endliche Grenze hat, über die hinaus die Schwingungszahlen nicht wachsen können. In der Nähe dieser Grenze häufen sich dann die Spektrallinien zu unendlicher Dichte an, wobei jede Linie eine immer mehr abnehmende Intensität haben muß.

Neuerdings ist es gelungen, diese Spektralserien mit der Theorie der Energieelemente in Beziehung zu bringen. Diese Bohrsche Theorie ist aber noch nicht einheitlich, sie folgt vielmehr teilweise den Gesetzen der elektromagnetischen Theorie, teilweise widerspricht sie ihr. Ihr Hauptmangel besteht darin, daß sie nicht das mindeste über den Mechanismus des Leuchtens aussagt. Aber beträchtlichen heuristischen

Wert wird man ihr nicht absprechen können. Neuerdings kann man auch bei den Röntgenstrahlen Spektrallinien beobachten, indem man nach der Entdeckung von Laue die Atome eines Kristalls als optischen Apparat für die Erzeugung des Spektrums benutzt. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlen nämlich ist so kurz, sie zählt nach Zehnmilliontel Millimeter, daß die in regelmäßigen Abständen gezogenen Striche eines Kristalls auf die Röntgenstrahlen so wirken, wie die in regelmäßigen Abständen gezogenen Striche eines optischen Gitters auf das Licht. Die Bohrsche Theorie hat sich nun auch auf diese Spektren der Röntgenstrahlen anwenden lassen. Dabei sind die der Theorie zugrunde liegenden Vorstellungen sehr einfach. Wie schon früher oft angenommen wurde, soll das Wasserstoffatom der Baustein der Materie sein. Das Wasserstoffatom soll nach der Ansicht von Rutherford aus einem Kern von positiver Elektrizität bestehen, dessen Ausdehnung außerordentlich klein ist, noch kleiner als der des negativen Elektrons, das schon nach Billionstel Millimeter mißt.

Um diesen positiven Kern läuft, gleichsam als Planet, durch die elektrische Anziehung festgehalten, ein negatives Elektron. Die Größe des Atoms wird dann durch den Durchmesser der Elektronenbahn bestimmt. Ein Heliumatom besteht aus einem positiven Kern von doppelter Elektrizitätsmenge und zwei kreisenden Elektronen. Dabei hängt das Atomgewicht von dem Durchmesser des positiven Kerns ab. Die doppelte Ladung in dieselbe Kugel konzentriert, ergibt das vierfache Gewicht. Es macht also keine Schwierigkeit mit den wirklichen Atomgewichten in Übereinstimmung zu bleiben.

Wenn nun wirklich die elektromagnetischen Gesetze bis ins Innere der Atome gelten, so kann aber doch unmöglich diese einfache Vorstellung des Atombaus richtig sein. Denn dann haben wir keine solchen Kräfte, wie sie für die Erzeugung der Spektralserien erforderlich sind. Es wird nun die Aufgabe sein, die im Innern des Atoms auftretenden neuen Kräfte so zu wählen, daß die merkwürdigen Gesetzmäßigkeiten der Spektrallinien sich ergeben.

So sehen wir, daß die theoretische Physik ihre Methoden ebenso wie ihre Grundlagen beständig zu prüfen und zu erneuern hat. Sie kommt so naturgemäß auch dazu, zu untersuchen, wo die Grenzen der theoretischen Erkenntnis liegen, und hat sich vor allem die Frage vorzulegen, ob das natürliche Geschehen in seiner Gesamtheit den Methoden der theoretischen Physik zugänglich ist. Bei der Beantwortung dieser Frage werden sich zunächst Zweifel einfinden, ob die Äußerung der Materie, die wir das organische Leben nennen, derselben wissen-

schaftlichen Behandlung zugänglich sei, wie die anorganische Welt. Für die theoretische Erklärung der Vorgänge der unbelebten Natur verlangen wir, daß die logischen Folgerungen unserer Theorien mit dem natürlichen Geschehen in Übereinstimmung bleiben. Können wir etwas Gleiches für die psychologischen Prozesse erwarten? Ich glaube, daß die meisten Naturforscher mit mir übereinstimmen werden, daß diese Frage zu verneinen sei. Denn das logische Denken ist selbst ein psychologischer Vorgang. Das Bewußtsein kann nicht durch logische Operationen bis zu seinen Elementen weiter analysiert werden. Wenn wir aber zugeben müssen, daß vor den seelischen Vorgängen die Grenze der theoretischen Forschung liegt, so wird man weiter sagen, daß ein vollständiges Erkennen der Natur nicht möglich ist.

Aber noch in anderer Weise ist die Frage nach den Grenzen der Naturforschung zu stellen. Sie liegt in der Frage nach dem unendlich Großen und unendlich Kleinen. Das erste Problem ist ein wesentlich astronomisches. Die Astronomen neigen der Ansicht zu, daß die Zahl der Himmelskörper nicht eine unbegrenzt große sei, sondern endlich. Man hat das aus der Beobachtung gefolgert, daß die Zahl der Fixsterne mit der Vergrößerung der Leistung der Fernrohre nicht in gleichem Verhältnis zunimmt, sondern in geringerem. Man gelangt daher zu der Überzeugung, daß die Hauptmasse der Himmelskörper ein einziges System, das der Milchstraße, bildet, während außerhalb nur noch ganz wenige Massen existieren. Damit werden wir vor die zweite Frage gestellt, ob nicht auch der Raum selbst endlich ist. Denn man wird sich schwer vorstellen, daß ein unendlicher leerer Raum außerhalb des Milchstraßensystems vorhanden ist. Die neueren geometrischen Theorien haben gezeigt, daß ein endlicher Raum denkbar ist, in welchem alle geraden Linien wieder in sich zurücklaufen. In einem solchen Raum würden die geometrischen Gesetze andere sein, z. B. würde die Winkelsumme des Dreiecks nicht zwei Rechte betragen. Die bisherigen astronomischen Beobachtungen haben aber keine Anhaltspunkte ergeben, daß solche Abweichungen von den geometrischen Gesetzen wirklich bestehen, wie sie für die Annahme eines endlichen Raums erforderlich sind. Ähnlich liegt die Frage nach der Unbegrenztheit der Zeit. Wären Raum und Zeit wirklich unbegrenzt, so kann man keine Erklärung dafür finden, daß der endliche Energievorrat des Milchstraßensystems nicht vollständig ausgestrahlt und verloren gegangen ist; denn alle Himmelskörper strahlen beständig Energie aus. Auch kann man bei der Annahme unbegrenzter Zeit die Möglichkeit solcher Prozesse nicht verstehen, die ausschließlich in einer Richtung

verlaufen. Ein solcher Prozeß ist der Zerfall radioaktiver Substanzen. Hier werden chemische Elemente von hohem Atomgewicht in solche von niedrigem Atomgewicht verwandelt unter Abgabe großer Energiemengen in der Form von Strahlungen. Dieser Zerfall geht von selbst vor sich und läßt sich nicht durch äußere Einwirkungen beeinflussen. Radioaktive Substanzen, die vor unbeschränkt langer Zeit existiert haben, müssen daher längst zerfallen sein, und man vermag nicht einzusehen, wie die Existenz solcher Stoffe noch möglich ist.

Wir sehen hieraus, daß wir mit Annahmen der Unbeschränktheit von Raum und Zeit in erkenntnistheoretische Schwierigkeiten geraten, die auf die Grenzen unserer Erkenntnis hinweisen.

Anders verhält es sich mit dem unendlich Kleinen. Der Grenzübergang zum unendlich Kleinen führt vorläufig zu keinen erkenntnistheoretischen Schwierigkeiten. Die fest gegründete Atomlehre zeigt, daß wir in den Atomen eine neue Welt erblicken müssen, einen wirklichen Mikrokosmos, der von der aus Atomen aufgebauten Welt grundverschieden ist. Man kann daher leicht zu der Vermutung gelangen, daß die für den Makrokosmos geltenden Naturgesetze zu gelten aufhören, sobald man in den Mikrokosmos des Atoms eindringt. Aber hier tritt nun das Merkwürdige und für die theoretische Physik Bedeutsame ein, daß ebenso, wie alle auf der Erde geltenden Naturgesetze sich im ganzen Weltall bestätigen, diese Gesetze auch im Innern der Atome zu gelten scheinen, wenigstens soweit eine scharfe Prüfung bisher möglich gewesen ist.

Die Natur ist, wenn ihre Gesetze wirklich überall gelten, einfacher als man vermuten möchte, andererseits durch die unendliche Mannigfaltigkeit ihrer Wirkungen auch verwickelter. So haben wir wenigstens die Sicherheit, daß einmal aufgefundene Naturgesetze einen unveränderlichen Besitz der Forschung bilden, daß wir aber immer neue und vielfach gestaltete hinzufügen müssen, um den unendlichen Äußerungen der Natur gerecht zu werden.

Wir haben einige der Probleme der neueren theoretischen Physik betrachtet und sehen, daß diesen sehr verschiedenartigen Behandlungsweisen eines gemeinsam ist, die Zurückführung natürlicher Vorgänge auf möglichst einfache Gesetze, sei es, daß es sich um wirkliche Naturgesetze oder um statistische handelt. Wenn diese einmal gewonnen sind, können wir zu der Leistung gelangen, die man immer als die größte der Naturwissenschaft angesehen hat, das Voraussagen neuer Tatsachen. Neben der mühsamen Arbeit des experimentellen Entdeckers, der nach zahllosen vergeblich angestellten Versuchen, eine neue Wir-

kung physikalischer Kräfte findet, steht die theoretische Entdeckung als meist einfache Folgerung aus festgestellten Naturgesetzen. Es ist müßig zu untersuchen, welche von beiden Arbeitsmethoden höher zu stellen ist. Wenn die theoretische Entdeckung als Leistung der menschlichen Logik besondere Befriedigung gewährt, so führt uns die experimentelle Entdeckung häufig zu ganz unerwarteten und oft um so wichtigeren Ergebnissen. Wir können beide Arbeitsmethoden nicht entbehren.

Wenn wir somit auch die mächtig gewordene theoretische Physik, die die Engländer nicht mit Unrecht „natural philosophy" nennen, als besondere Wissenschaft anerkennen müssen, so werden wir sie doch gern mit der experimentellen Forschung zu einer höheren Einheit verbinden. Von der theoretischen Physik werden wir besonders verlangen, daß sie die allgemeinen Grundlagen unserer Naturerkenntnis liefere. Aber wir dürfen nicht vergessen, daß auch sie nicht mehr leisten kann, als der menschlichen Erkenntnis letzten Endes gestattet ist:

Denn deines Geistes höchster Feuerflug
Hat schon am Gleichnis, hat am Bild genug.

(Eingegangen 17. September 1915.)

Berichte.

Der galvanische Widerstand von Metallen und Legierungen bei tiefen Temperaturen. II.

Von **J. Clay**.

Mit 8 Figuren.

Literatur:

1. J. Clay, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **8**, 383, 1911.
2. F. Henning, Ann. d. Phys. **40**, 635, 1913.
3. J. Clay, De galvanische weerstand van metalen en legeeringen bij lage Temperaturen. Diss. Leiden, 26, 1908.
4. H. v. Siemens, Ann. d. Phys. **42**, 871, 1913.
5. W. Nernst, Ann. d. Phys. **36**, 395, 1911.
6. H. Kamerlingh Onnes u. G. Holst, Comm. Phys. Lab. Leiden, 141a. Versl. k. Acc. v. Wet. Amsterdam **23**, 175, 1914.
7. H. Kamerlingh Onnes u. G. Holst, Comm. Phys. Lab. Leiden, 142a Versl. k. Acc. v. Wet. Amsterdam **23**, 506, 1914.
8. H. Schimank, Ann. d. Phys. **45**, 705, 1914.

9. H. Kamerlingh Onnes, Comm. Phys. Lab. Leiden, 133. Versl. k. Acc. v. Wet. Amsterdam **21**, 1284, 1388; **22**, 125, 1913.
10. H. Kamerlingh Onnes u. B. Beckmann, Comm. Phys. Lab. Leiden, 129, 132a. Versl. k. Acc. v. Wet. **21**, 263, 478, 881, 1912.
11. L. Grunmach u. Weidert, Ann. d. Phys. **22**, 141, 1907.
12. H. Kamerlingh Onnes u. B. Beckmann, Comm. Phys. Lab. Leiden, 130. Versl. k. Acc. v. Wet. Amsterdam **21**, 676, 1912.
13. H. Kamerlingh Onnes u. K. Hof, Comm. Phys. Lab. Leiden, 142. Versl. k. Acc. v. Wet. Amsterdam, **23**, 493, 1914.
14. H. Kamerlingh Onnes u. B. Beckman, Comm. Phys. Lab. Leiden, 132b. Versl. k. Acc. v. Wet. Amsterdam **21**, 888, 1912.
15. E. Lisell, Upsala. Univ. Årsskrift 1903.
16. W. Wien, Berl. Ber. **6**, 184, 1913. Vorlesungen über neuere Probleme der theor. Phys., 28. 1913.
17. W. H. Keesom, Comm. Phys. Lab. Leiden, Suppl. 30a u. 30b. Versl. k. Acc. v. Wet. Amsterdam, **22**, 98, 1913.
18. J. Stark, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **9**, 188, 1912.
19. F. A. Lindemann, Phil. Mag. **29**, 127, 1915.
20. H. Kamerlingh Onnes u. G. Holst, Comm. Phys. Lab. Leiden, 142c. Versl. k. Acc. v. Wet. Amsterdam, **23**, 703, 1914.

§ 1. Seit dem letzten Bericht [1]), der über den galvanischen Widerstand von Metallen und Legierungen bei tiefen Temperaturen veröffentlicht wurde, hat der Gebrauch der Widerstandsthermometer, wie vorherzusehen war, wieder zugenommen.

Von F. Henning [2]) wurde ein Platinwiderstandsthermometer mit dem Wasserstoffthermometer verglichen zwischen 0° und —193°. Aus der stärkeren Abnahme des Widerstandes als der, welcher von uns gefunden wurde [1]), geht hervor, daß die Reinheit des Platins von Heraeus seit 1905 wieder ein wenig größer geworden ist, wenn es auch, unsere Kenntnis vom Einfluß der Beimischungen zu reinem Gold in Betracht gezogen, nur sehr wenig sein kann. Da die chemische Reinheit des Platins aber zu diesem Zwecke nicht genügend bestimmt werden kann, muß man sich beim Gebrauch eines Platinwiderstandsthermometers damit begnügen, diesen z. B. an einem oder zwei festen Punkten mit dem anderer Forscher zu vergleichen.

Es war schon Matthiessen bekannt, daß eine Unreinheit im Metall eine Zunahme des Widerstandes zur Folge hatte, die zwischen 0° und 100° C von der Temperatur unabhängig war. Infolge der Messungen mit einer Reihe von Goldsilberlegierungen zeigte es sich, daß diese Eigenschaft für das ganze Gebiet der tiefen Temperaturen bis —259° gilt [1]). Wir haben diesen Nebenwiderstand additiven Wider-

stand genannt und dessen Existenz hat seit 1906 die Basis unserer Betrachtungen gebildet.

Daraus ergibt sich, daß für die Differenz zweier Widerstände eine einfache Formel aufgestellt werden kann. Unseren früheren Resultaten nach ist ja

$$w_o = w_o' + a_1 x_1$$

worin w_o den Widerstand des Drahtes bei 0° C vorstellt und w_o' den Widerstand eines vollkommen reinen Drahtes, während x_1 den Gehalt der Verunreinigung angibt. Hat man nun zwei Drähte, so wird

$$(w_t)_1 = w_o'{}_1 f(t) + a_1 x_1 \text{ und } (w_t)_2 = w_o'{}_2 f(t) + a_2 x_2$$

wo $f(t)$ die Temperaturfunktion des Widerstandes des reinen Metalls bezeichnet. Reduziert man weiter die Werte des Widerstandes w_{o_1} und w_{o_2} beider Drähte auf 1 Ohm, so findet man

$$(w_t)_2 - (w_t)_1 = (a_2 x_2 - a_1 x_1)[1 - f(t)]. \tag{1}$$

Nun hat es sich gezeigt, daß dann für Pt und Au die Funktion $f(t) = 1 + at + bt^2$ zu wählen ist[3]), wenn man nicht unter —195° heruntergeht, weshalb

$$(w_t)_2 - (w_t)_1 = C(\alpha t + \beta t^2). \tag{2}$$

In dieser Formel kann man also die Koeffizienten α und β benutzen, die für die Untersuchung von w_1 gefunden worden sind und es genügt, für den Widerstand w_2 den konstanten Faktor C zu bestimmen.

Henning hat Gebrauch gemacht von einer Formel:

$$(w\ )_1 - (w_t)_2 = M[(w_t)_2 - 1] + N[(w_t)_2 - 1]^2.$$ [2])

Es erscheint ihm erwünscht, die Werte der Widerstände bei + 100° C und —183° C, dem Siedepunkt des Sauerstoffs, zu bestimmen und darauf die Differenzen mit oben erwähnter Formel zu berechnen. Es kann aber, wie Kamerlingh Onnes urteilte, in manchen Fällen schwer sein, den Wert des Widerstandes bei 100° C zu bestimmen. Auch H. v. Siemens[4]) z. B., der für seine Dampfdruckmessungen ein Platinthermometer an unser Thermometer anschloß, war es unmöglich, bei 100° C den Wert des Widerstandes zu bestimmen. Es genügt aber, nach Formel (2) den Wert bei einer Temperatur zu bestimmen, z. B. bei —182,99°, dem Siedepunkt des Sauerstoffs bei 760 m. M. Denn man kann dann die Koeffizienten α und β benutzen, die früher von mir für Pt zwischen 0° C und —195°, berechnet wurden,

$$\alpha = 0{,}0039164. \qquad \beta = 0{,}009427.$$

Zeigt es sich doch, daß auf diese Weise zwei Platindrähte, die auch einen ziemlich starken Unterschied aufweisen, aneinander angeschlossen werden können mit einer Genauigkeit, die gewiß für die meisten Zwecke genügt.

Tabelle (I) gibt die mittels der Formel (2) berechneten Differenzen an. Man sieht in der letzten Kolonne, daß die größte Differenz 0,00017 Ohm ist, einem Temperaturunterschied von 0,04° C entsprechend, während im Mittel die Differenz 0,00008 Ohm beträgt, 0,02° C entsprechend.

Die Henningsche Formel hat eine größte Differenz von 0,14° C und im Mittel von 0,04° C.

Auch ist mit derselben Formel die Differenz von zwei Drähten berechnet, welche früher von mir direkt verglichen wurden. Jene beiden Drähte waren nur wenig verschieden an Reinheit. Sie waren in einem Zwischenraume von einem Jahre von Heraeus bezogen worden. Die Differenz des Widerstandes entsprach bei — 183° einer Differenz der Temperatur von 0,3°. Wie zu erwarten war, sind die Differenzen mit dem durch Berechnung gefundenen Wert noch kleiner. Die mittlere Differenz des Widerstandes entspricht hier einem Temperaturunterschied von weniger als 0,02° C. Der größte Fehler, welcher vorkommt, beträgt 0,03° C. Man sieht daher, daß in beiden Fällen eine Genauigkeit erreicht worden ist, die die Genauigkeitsgrenze des Wasserstoffthermometers erreicht, nämlich 0,02° C, sogar bei zwei Drähten, die so sehr verschieden sind, als die von Henning und von uns.

In seiner obenerwähnten Untersuchung hat v. Siemens bei dem Anschluß seines Platinwiderstandsthermometers an das unsrige die von Nernst[5]) schon früher gebrauchte empirische Formel

$$w_2 = \frac{w_1 - \lambda}{1 - \lambda}$$

benutzt, welche aus meiner Formel (1), wie v. Siemens mit Recht angibt, hergeleitet werden kann, n. m.

$$f(t) = \frac{(w\,t)_1 - a_1 x_1}{w'}$$

und für $w_o' = w_{o_1} - a_1\, x_1 = 1 - a_1\, x_1$. Wenn w_{o_1} auf die Einheit reduziert wird bei 0° C, so ist

$$f(t) = \frac{(w\,t)_1 - a_1\, x_1}{1 - a_1\, x_1},$$

also

$$(w\,t)_2 - (w\,t)_1 = \alpha \left[\frac{1 - (w\,t)_2}{1 - \beta}\right],$$

Tabelle I.

Vergleichung von verschiedenen *Pt*-Drähten.

Temp.	Pt_I	Pt_{III}	R_{32} Henning	$Pt_I - Pt_{III}$ beobachtet	$Pt_I - Pt_{III}$ berechnet $C_1 = -0{,}001726$	Beob.—Ber.	$Pt_1 - R_{32}$ beob-achtet	$Pt_1 - R_{32}$ berechnet $C_2 = -0{,}007532$	Beob.—Ber.
0°	1,—	1,—	1,—	0	0	0	0	0	0
— 30,53	0,87890	0,87860	0,87818	30	0,00021	+ 0,00009	0,00072	0,00089	— 0,00017
— 58,56	0,76693	0,76652	0,76530	41	40	+ 1	163	175	— 12
— 87,54	0,61984	0,64923	0,64729	61	60	+ 1	255	264	— 9
— 109,09	0,56204	0,56121 [1]	0,55865	83	76	+ 7	339	330	+ 9
— 140,21	0,43313	0,43201	0,42898	112	98	+ 14	415	428	— 13
— 159,11	0,35370	0,35245	0,34885	125	113	+ 12	485	495	— 10
— 182,79	0,25283	0,25154	0,24720	129	129	+ 0	563	563	0
— 195,11	0,20043	0,19900		143	138	+ 5			
— 204,68	0,15974	0,15819		155	145	+ 10			
— 212,18	0,12814	0,12653		161	151	+ 10			
— 216,65	0,11016	0,10854		162	154	+ 8			

1) Bei dieser Berechnung kam gerade zutage, daß dieser Wert im vorigen Bericht nicht richtig aus den Wahrnehmungen berechnet war.

worin

$$\alpha = a_2 x_2 - a_1 x_1 \text{ und } \beta = a_1 x_1,$$

also

$$(w_t)_2 = \frac{(w_t)_1 - \frac{\alpha}{1-\beta}}{1 - \frac{\alpha}{1-\beta}},$$

$$\lambda = \frac{\alpha}{1-\beta} = \frac{a_2 x_2 - a_1 x_1}{1 - a_1 x_1},$$

worin im Zähler die Differenz der Verunreinigung der beiden Drähte ausgedrückt ist, während der Nenner nur von der Verunreinigung des Vergleichungsdrahtes abhängig ist.

Der konstante Faktor C aus Formel (2) und λ sind daher Größen, welche ausnehmend geeignet sind, den Grad der Reinheit von Metallen zu vergleichen, dort, wo die chemischen Methoden nicht mehr ausreichen.

Es kann also mit Hilfe einer Messung, lediglich bei -183^0 C in einem Bade siedenden Sauerstoffs ein Anschluß erzielt werden mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}02$ C. Wer also nicht über ein genaues Gasthermometer verfügt, kann bei dieser Temperatur den konstanten Faktor C aus der Formel (2) berechnen durch Vergleichung mit R_{32} von Henning oder Pt'_I von uns kalibriert. Er kann dann weiter die von Henning oder die von uns gefundene Temperaturfunktion verwenden. Der konstante Faktor für Pt_{III} hinsichtlich Pt_I betrug $C_1 = -0{,}001726$. Der konstante Faktor R_{32} hinsichtlich Pt_I betrug $C_2 = -0{,}007532$, woraus ein direkter Maßstab für den Unterschied an Reinheit der Drähte hervorgeht.

Siemens teilt mit, daß „die Nernstsche λ-Beziehung für Genauigkeitsansprüche von einem Zehntel Grad für die meisten reinen frei ausgespannten Drähte hinreichend erfüllt zu sein scheint."

Um größere Genauigkeit zu erreichen, hat daher Henning[2]) die Formel von Nernst für seine Messungen nicht für genügend gehalten. Wenn man aber in oben erwähnter Weise verfährt, wird man im allgemeinen auch für andere Metalle genauen Anschluß erhalten können. Man kann übrigens, wo nötig, auch mehrere Koeffizienten der Temperaturfunktion, welche einmal für den mit dem Gasthermometer verglichenen Draht festgesetzt worden sind, benutzen.

§ 2. Wenn man tiefere Temperaturen messen will wie die flüssigen Wasserstoffs und Heliums, bieten sich neue Schwierigkeiten. Es wäre dann am besten, ein Thermometer im Kryogen-Laboratorium in Leiden

kalibrieren zu lassen, wo dies mit geringer Mühe sehr genau geschehen kann (vgl. vor allem H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden. Suppl. Nr. 34).

Eine wichtige Bestätigung der Zuverlässigkeit der Widerstandsthermometer finden wir in den neuesten Messungen von Onnes und Holst[6]). Dasselbe Widerstandsthermometer, das schon im Jahre 1906 von mir gemacht worden war, wurde 1914 von neuem mit einem neuen Wasserstoffthermometer und einem Heliumthermometer verglichen. Dabei konnte konstatiert werden, daß die gefundenen Werte noch immer innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler des Gasthermometers, d. h. 0,02° C übereinstimmten. Wie genau die Bäder der siedenden Flüssigkeiten in den Kryostaten zu Leiden während der Messung konstant erhalten werden konnten, mag aus nachstehender Figur hervorgehen.[3]) Schwankungen der Temperatur blieben gewöhnlich innerhalb der Grenzen von + und — 0,003° C.

Temperaturregulierung.

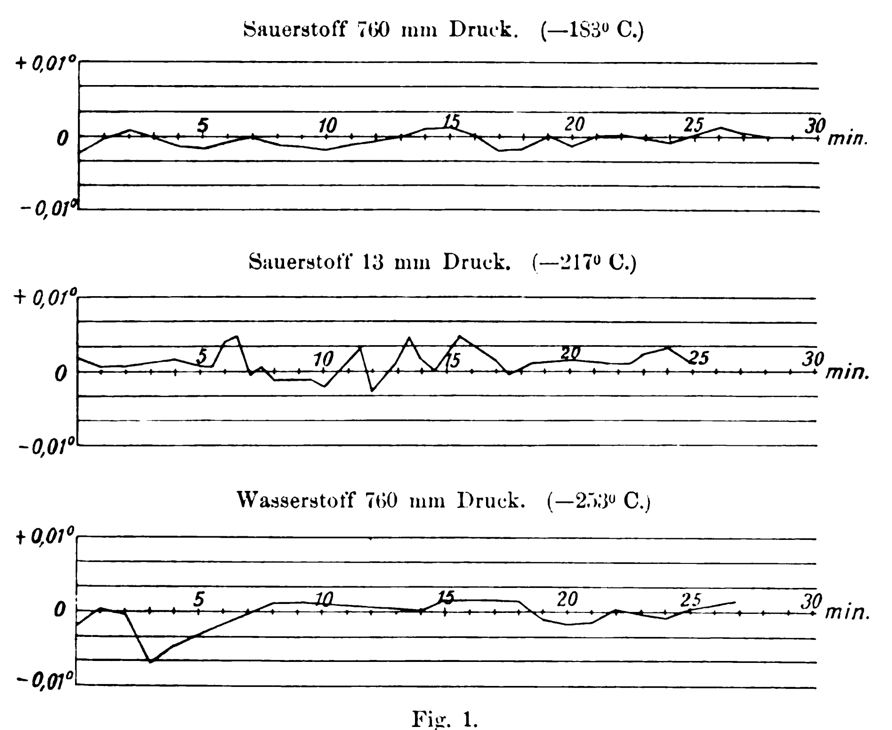
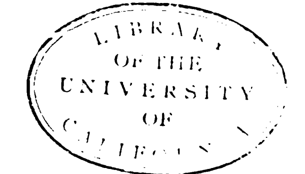


Fig. 1.



War schon früher festgestellt worden, daß der Verlauf der Temperaturfunktion des Platins unter —200° C verwickelter wird, so wurde für Wasserstofftemperaturen von Kamerlingh Onnes, Holst[6]) und Keesom in letzter Zeit ein Goldwiderstand benutzt. Sowohl das Platin wie das Gold aber konnten in den Bädern flüssigen Heliums nicht mehr zur Temperaturbestimmung verwendet werden. Hier konnte schließlich bei den wichtigen Untersuchungen der Wärmeleitung und der spezifischen Wärme der Metalle von der Widerstandsveränderung des Manganins[7]) Gebrauch gemacht werden. Auch Manganin zeigt im Bereich dieser Temperaturen noch eine genügende Veränderung des Widerstandes.

Tabelle II.

Temp.	Widerstand Manganin
16,5	124,20
— 183,0	119,35
— 201,7	117,90
— 253,3	113,42
— 258,0	112,91
— 269,0	111,92
— 271,5	111,71

§ 3. Gelangen wir nun zu den Resultaten der Untersuchung nach dem galvanischen Widerstande bei tiefen Temperaturen im allgemeinen, so sind die Untersuchungen H. Schimanks[8]) von Nickel, Blei, Kadmium, Gold, Silber, Zink, Kupfer, Kobalt und Eisen und schließlich von einer Legierung Konstantan zu erwähnen. Schimanks Absicht war, einen Parallelismus zwischen dem Temperaturkoeffizienten des Widerstandes und der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen, worauf Nernst früher hingewiesen hatte, zu untersuchen. Er hat seine Widerstände bei 20,2 K 79,6 und 196,9 gemessen. Für die meisten Materialien ist bei Schimank der Grad der Reinheit, welcher einen solch großen Einfluß hat, nicht angegeben worden.

Mit der Formel von Nernst, die Schimank überall benutzt hat, um seine Beobachtungen mit den unsrigen zu vergleichen, kann man aus dem Koeffizienten λ eine Schätzung bezüglich des Reinheitsunterschiedes erzielen.

Auch von Kamerlingh Onnes und Holst[7]) sind in letzter Zeit neben den schon im vorigen Bericht erwähnten Metallen noch untersucht worden: Kadmium, Zinn, Kupfer und Eisen. Wie zu erwarten

Tabelle III.

Temperatur	$\frac{T}{273{,}09} - \frac{w_t}{w_{0^\circ\,C}}$						
	Pt	*Au* 99,995%	*Au* 99,970%	*Ag*	*Pb*	*Bi*	*Hg*
0	0	0	0	0	0	0	
— 30,53	+ 0,00975						
— 58,58	+ 0,01864						
— 87,55	+ 0,02950						
— 103,63					+ 0,02505	— 0,01625	
— 103,83	+ 0,03635	+ 0,02671	+ 0,01465	+ 0,03900			
— 139,87				+ 0,05500		— 0,04086	
— 140,19	+ 0,05345						
— 159,11	+ 0,06369						
— 182,79	+ 0,07783					— 0,08369	
— 183,00		+ 0,05893					+ 0,001987
— 183,60				+ 0,08101	+ 0,03312		
— 195,15	+ 0,08531			+ 0,08830	+ 0,03283	— 0,09945	
— 197,87		+ 0,06673	+ 0,03636		+ 0,03367		+ 0,006500
— 204,67	+ 0,09076			+ 0,09526		— 0,11014	
— 205,01		+ 0,07033	+ 0,03938				+ 0,008245
— 212,63	+ 0,09651						
— 215,34		+ 0,07810	+ 0,04466				+ 0,009907
— 216,65	+ 0,09651				+ 0,03553	— 0,12112	
— 252,78	+ 0,06001				+ 0,04405		
— 252,92		+ 0,065717	+ 0,02828	+ 0,064947		— 0,14976	+ 0,017337
— 255,18	+ 0,05314	+ 0,060079			+ 0,04280	— 0,14888	
— 258,81		+ 0,048689	+ 0,01247		+ 0,03958	— 0,14363	+ 0,018597
— 259,10	+ 0,04070			+ 0,043848			
— 268,84	+ 0,0035						+ 0,0134

war, verhielten sich Kupfer und Eisen bei den sehr tiefen Heliumtemperaturen wie Silber, Gold, Platin, d. h. Metalle der zweiten Klasse nach Matthiessen. Sie näherten sich einem niedrigsten Wert, der bei den Heliumtemperaturen nicht kleiner wird und der mit den unvermeidlichen Verunreinigungen des Metalls zusammenhängt.

Zinn und Kadmium dahingegen, die wie Blei und Quecksilber zur ersten Klasse gehören und die bei Verunreinigung mit einem Metall derselben Klasse keinen additiven Widerstand bekommen, fallen zu viel geringerem Werte bei den Heliumtemperaturen, um schließlich in sogenannte Überleiter (siehe § 4) überzugehen.

Um eine leichte Übersicht über die Resultate zu gewinnen, kann man in einer graphischen Darstellung die Widerstände antragen. Trägt man gleich den Widerstand als Funktion der Temperatur an, so bekommt man eine Figur, worin die verschiedenen Linien zum großen Teile übereinander liegen. Aus diesem Grunde habe ich die Differenz des Widerstandes der verschiedenen Metalle mit einem Widerstande, der sich in geradem Verhältnis zur absoluten Temperatur ändert, angetragen.

In der horizontalen Achse ist also die Temperatur angetragen und in der Ordinatenachse

$$\frac{T}{273{,}09} - \frac{w_t}{w_{0^\circ C}}.$$

In einem früheren Bericht[1]) sind in (Fig. 5) die Zahlenwerte bei der Ordinatenachse leider zehnmal zu klein angegeben, weshalb ich hier nochmals eine Figur (2) für alle bis jetzt untersuchten Metalle gegeben habe.

Die Tabelle (III) gibt den auf diese Weise berechneten Wert an.

Tabelle (IV) enthält die Werte für die Metalle, die vor kurzer Zeit von Kamerlingh Onnes und Holst gemessen wurden. Hierbei ist noch keine Wahrnehmung zwischen 0° C und —183° C.

Man ersieht aus der Figur, daß die reinen Metalle in dem Gebiete direkt unter 0° C alle schneller abnehmen in geradem Verhältnis zur absoluten Temperatur; bis im Gebiet von —200° C diese Veränderung sich anders gestaltet und die Abnahme schnell kleiner wird.

Der gleichmäßige Verlauf der *Au*-Legierungen ist sehr auffallend. Man schließt daraus, daß eine *Au-Ag*-Legierung gemacht werden könnte, die bis ein wenig unter —200° proportional der absoluten Temperatur abnähme. Die Werte der Ordinate für diese Legierungen sind aus den Zahlen im vorigen Bericht[1]) zu berechnen.

Tabelle IV.

Temperatur	$\frac{T}{273{,}09} - \frac{w_t}{w_{0^\circ\,C}}$			
	Sn	*Cd*	*Fe*	*Cu*
0°				
— 183,2	+ 0,0688	+ 0,0392		
— 183,7			+ 0,119	+ 0,074
— 201,4	+ 0,0785	+ 0,0453		
— 201,7			+ 0,112	+ 0,062
— 252,9	+ 0,0621	+ 0,0538		
— 253,5			+ 0,0116	— 0,0583*)
— 258,3	+ 0,0537	+ 0,0461		
— 268,9	+ 0,0148	+ 0,0149		
— 269,5			— 0,0482	— 0,1190
— 272,0			— 0,0574	— 0,128

*) W. Meißner gibt in einer vorläufigen Mitteilung (Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 262, 1914) für *Cu* bei —252,4° einen Wert für den Widerstand, woraus ich +0,0732 anstatt —0,0583 berechne. Sein *Cu* muß also bedeutend reiner gewesen sein als das von K. Onnes und Holst.

Änderung des Widerstandes mit der Temperatur.

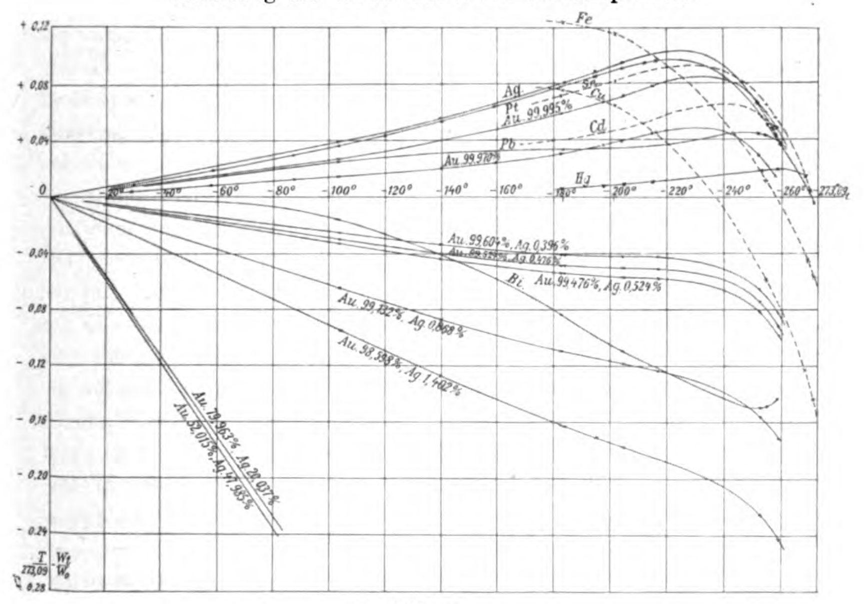


Fig. 2.

Da die meisten Metalle bei den allertiefsten Temperaturen sich einem konstanten Widerstand nähern, der mit der Reinheit und vielleicht mit anderen Umständen zusammenhängt, werden die Linien in der Figur alle die senkrechte Linie für —273°,09 C in einem damit zusammenhängenden Punkte schneiden.

§ 4. Wir gelangen nun zu der Untersuchung der Widerstände bei den Temperaturen des flüssigen Heliums. Kamerlingh Onnes hatte die Untersuchung schon angefangen, als der vorige Bericht geschrieben wurde, aber seitdem sind viele Fragen von damals gelöst worden.[9]) Trotz der außerordentlichen Schwierigkeiten, die in diesem tiefen Temperaturgebiet, das bis vor kurzem völlig unbekannt war, überwunden werden mußten, ist in allen Einzelheiten ein solcher Grad der Vollkommenheit erreicht worden, daß wir es mit einem einzigen Worte als klassisch bezeichnen dürfen.

K. Onnes konstatierte, daß sich der Widerstand eines Quecksilberdrahtes bei 4,20° K plötzlich sehr stark vermindert. Den Zustand, in den das Quecksilber dann gerät, nennt er „überleitend".

Nun wird man gleich die Frage stellen, um wieviel Mal der Widerstand bei dieser Temperatur kleiner wird und in welcher Weise der Widerstand mit der Temperatur dann weiter sinkt. Auf diese Frage läßt sich nicht gleich eine Antwort geben, wie sich bei einer genauen Untersuchung herausstellte. Dies rührt daher, daß im Gebiete der Temperaturen unter 4,20° K. für Quecksilber das Ohmsche Gesetz keine Geltung mehr hat. Ist das Quecksilber unter diese Temperatur in den „überleitenden" Zustand gelangt, so stellt sich der Widerstand als so gering heraus, daß eine Spannung zwischen den äußeren Enden ganz wegfällt, solange der Strom, mit den man mißt, klein genug ist. Läßt man darauf den Strom zunehmen, so wird auf einmal eine bedeutende Spannung zwischen den äußeren Enden hervortreten. Die Stromstärke, bei der dieses plötzliche Steigen der Spannung eintritt, nennt Kamerlingh Onnes den „Schwellenwert" des Stromes. Er hat nun zeigen können, daß dieses plötzliche Steigen des Widerstandes eine Folge der Erwärmung des Drahtes ist, welche Erwärmung entschieden die Folge einer im Drahte selbst entwickelten Wärme sein muß. Wodurch entsteht nun diese Wärme? Man wäre oberflächlich geneigt, zu glauben, daß dieses die Folge eines letzten, im Drahte übriggebliebenen Widerstandes sei. K. Onnes konnte nachweisen, daß dieser dann für Quecksilber kleiner als $10^{-10} \times$ den Betrag bei 0° C sein muß.

Auf Grund verschiedener Erfahrungen gelangt Onnes aber zu der Meinung, daß die Wärme wohl an einzelnen Punkten entstehen könnte,

welche er geneigt wäre, „schlechte Stellen“ im Drahte zu nennen, Stellen, wo z. B. ein Riß ist oder irgendeine andere Besonderheit in der Struktur. Völlige Gewißheit besteht hierüber aber nicht.

Gewiß aber ist es, daß der Schwellenwert für die Stromstärke, bei der die Überleitung aufhört, um so größer ist, je nachdem der Draht dicker und je nachdem die Temperatur tiefer unter dem Sprungpunkt ist.

Um jedoch außer allen Zweifel zu setzen, daß die Wärme, die bei dem Überschreiten des Schwellenwertes für den Strom in dem Drahte entsteht, in diesem Drahte selbst entwickelt wird, wählte er einen Quecksilberdraht $ABCD$, in drei Teile geteilt, so daß die Spannungsdifferenz zwischen A und B, B und C und C und D gemessen werden konnte. Der Draht BC hatte einen Durchschnitt von 0,0025 mm^2,

A B C D

während AB und CD kürzer und dicker waren. Die Widerstände der drei Stücke waren bei dem Siedepunkt vom Helium (4,25^0 K):

$$w_{AB} = 0{,}01831\ \Omega,\quad w_{CD} = 0{,}01285\ \Omega \quad \text{und} \quad w_{BC} = 0{,}1773\ \Omega.$$

In Tabelle V findet man die Schwellenwerte der Stromstärke, die für die verschiedenen Drähte bei verschiedenen Temperaturen gefunden wurden.

Tabelle V.

Temp.	Stromstärke in Amp.		
	AB	CD	BC
4,18^0 K	0,0535	0,0615	0,034
4,10	0,232	0,317	0,172
3,60			1,068
3,28			1,646
2,45			2,56

In Tabelle VI sieht man, wie die Spannung mit der Zunahme der Stromstärke steigt, bis diese bei einem bestimmten Werte auf einmal von einer ganz anderen Größenordnung wird.

Kamerlingh Onnes schließt aus den letzten Wahrnehmungen, daß $\frac{w_{2{,}45^\circ K}}{w_{273^\circ K}} < 2 \times 10^{-10}$ sein muß, wobei $w_{273^\circ K}$ extrapoliert worden ist, für den Fall, daß das Quecksilber bei dieser Temperatur noch fest wäre.

Tabelle VI.

Spannungsdifferenz zwischen den Endpunkten eines Drahtes von ± 1 m Länge und 0,0025 mm² bei 2,45° K	
Amp. pro mm²	Mikrovolt
944	< 0,03
1024	0,56
1064	1,5
1096	6,3
1120	sehr groß

Wie die Schnelligkeit der Veränderung bei dem Sprungpunkte mit der Größe der Stromstärke zusammenhängt, ersieht man deutlich aus Fig. 3, worin für zwei verschiedene Stromstärken die Veränderung der Spannung zwischen den Endpunkten des Drahtes verglichen wird.

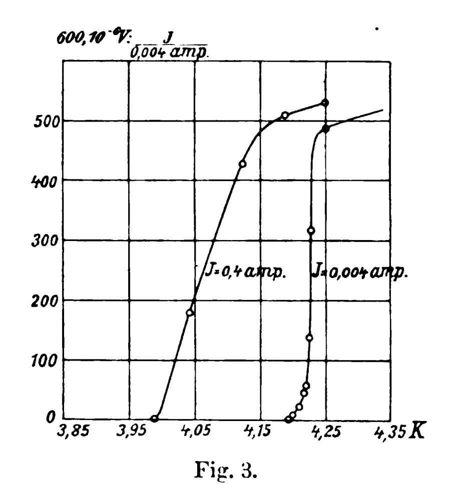


Fig. 3.

Dieselben Untersuchungen, die für das Quecksilber zu solchen merkwürdigen Resultaten geführt hatten, wurden auch für Zinn und Blei ausgeführt und führten dabei zu qualitativ völlig gleichen Resultaten. Es zeigte sich, daß für das Zinn der Sprungpunkt bei 3,5° K lag, der Widerstand wurde dann so klein, daß für Stromstärken unter dem Schwellenwert der Widerstand jedenfalls so klein sein muß, daß

$$\frac{w_{1^\circ,8\text{ K}}}{w_{273^\circ\text{ K}}} < 6 \times 10^{-10}.$$

Für das Blei konnte der Sprungpunkt nicht festgesetzt werden, weil es sich herausstellte, daß dieses Metall bei den höchsten Temperaturen, die mit flüssigem Helium erzielt werden konnten, schon überleitend war. Aus den für den Strom bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Schwellenwerten schätzt Kamerlingh Onnes die Temperatur für diesen Punkt auf etwa 6° K.

Das Endresultat für das Blei ist, daß $\frac{w_{1^\circ,8\,K}}{w_{273^\circ\,K}} < 0,5 \times 10^{-10}$.

§ 5. Im Zusammenhang mit den Versuchen, die später mit Spiralen aus Zinn und Blei in starken magnetischen Feldern angestellt werden konnten, war es von großer Bedeutung, zu untersuchen, welchen Einfluß derartige Felder auf Überleiter haben.

Es wurde nun konstatiert, daß infolge des magnetischen Feldes eine bedeutende Widerstandszunahme eintritt, die auch mit einem gewissen Schwellenwert des Feldes plötzlich mit einem Sprunge einsetzt.

Fig. 4 gibt die Veränderung von Zinn und Blei für zwei Temperaturen für longitudinale und transversale Felder, jede für sich gemessen, an.

Im vorigen Bericht sagten wir schon, daß es wünschenswert sei, die Veränderung des Widerstandes im magnetischen Felde bei tiefen Temperaturen zu untersuchen, und die Temperaturfunktion dieser Veränderung zu bestimmen. Von Kamerlingh Onnes und Bengt Beckman[10]) wurde hiermit ein Anfang gemacht. Sie maßen die Veränderung des Widerstandes bei 20,3° und 14,5° K und bei Feldern von 10000 und 11000 Gauß. Sie fanden, daß diese Veränderung be-

Tabelle VII.

Verhältnis des Widerstandes im magnetischen Felde von 10000 Gauß zum Widerstand außerhalb des magnetischen Feldes

	Temp.	*Au*	*Cu*	*Pd*	*Hg*	*Pb*	*Sn*	*Cd*
K. Onnes und B. Beckman	14,5		1,10		1,006			
	20,3	1,017	1,14	1,0015	1,0015			
K. O. und K. Hof	20,0					1,0062	1,12	1,50 ⊥ 1,40 =
Grunmach	293,5	1,00003	1,000039	1,00001		1,000005	1,00002	1,0003

deutend größer war als bei gewöhnlicher Temperatur, wie zu erwarten war. Die Tabelle VII gibt den Widerstand an in einem Felde von 10 K Gauß, ausgedrückt in dem Widerstande bei derselben Temperatur außerhalb des magnetischen Feldes.

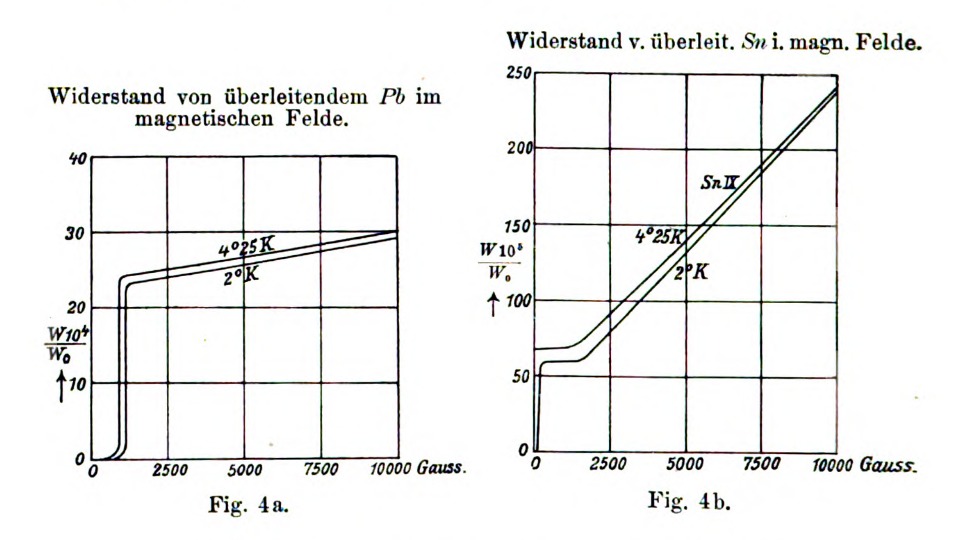


Fig. 4a.

Fig. 4b.

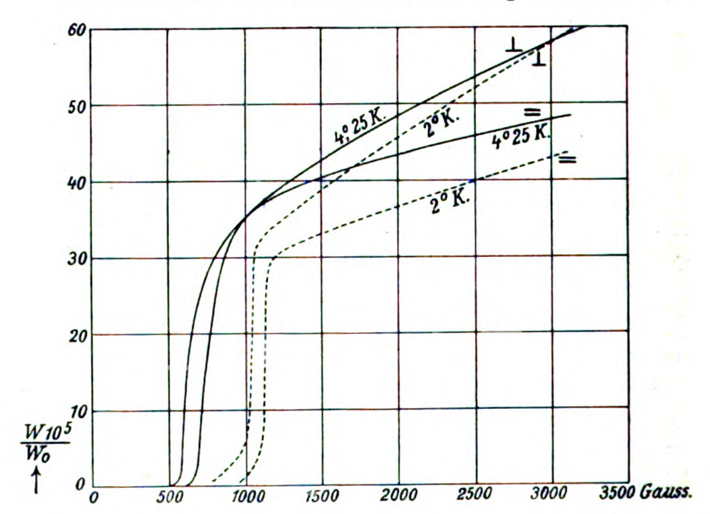


Fig. 4c.

Diese Untersuchungen wurden von **Kamerlingh Onnes** und **K. Hof**[13]) fortgesetzt für *Pb*, *Sn* und *Cd*. Bei *Pb* und *Sn* war kein Unterschied zwischen Transversal- und Longitudinaleffekt, wohl aber bei *Cd*. Hier war auch die Widerstandszunahme zwischen 0—10000 Gauß nicht genau den Feldstärken proportional.

Weiter wurde auch die Widerstandsänderung für Graphit in magnetischen Feldern untersucht, welche in Fig. 5 gezeichnet ist.

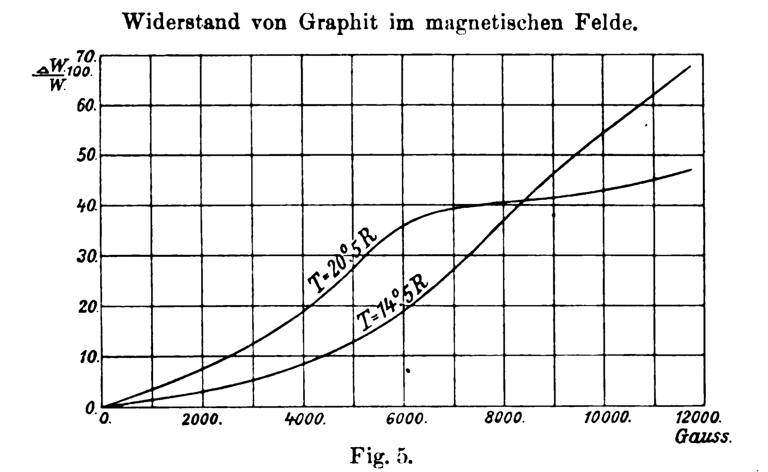


Fig. 5.

Widerstand von *Pt* im magnetischen Felde.

Ω
0,0395
0,039
0,0385
0,038
0,0375
⊥
T= 4°25 R.
=
0 2000 4000 6000 8000 10000 12000
Gauss.

Fig. 6.

Merkwürdig ist auch die verhältnismäßig bedeutende Änderung des Platinrestwiderstandes bei Heliumtemperaturen, welche in Fig. 6 gezeichnet ist.

Zur Vergleichung ist in die Tabelle VII auch die Veränderung des Widerstandes in dem Felde aufgenommen, wie sie von **Grunmach** und **Weidert**[11]) bei gewöhnlicher Temperatur gemessen wurde. Daraus

geht dann zugleich hervor, daß das früher besprochene Thomsonsche Gesetz, nach dem $\frac{1}{H^2}\frac{dw}{w}$ proportional $\frac{1}{T^3}$ sein müßte, für dieses ganze Gebiet von Temperaturen teilweise der Größenordnung nach zutrifft.

Diesem Gesetze gemäß müßten folgende Zahlen gefunden werden bei 293,5 ^{0} K: für *Au* 1,00006, für *Cu* 1,000046 und für *Pd* 1,0000005, für *Pb* 1,000002, für *Sn* 1,00003, für *Cd* 1,00014.

Es ist sehr wünschenswert, daß auch die Veränderung des Widerstandes im magnetischen Felde bei etwa 80 ^{0} K und 180 ^{0} K bestimmt werde.

Neben diesen Messungen wurden von Kamerlingh Onnes und Beckman[12]) zahlreiche bedeutsame Messungen bezüglich des Halleffektes in verschiedenen Metallen und Legierungen vorgenommen und wurde die Temperaturfunktion dieses Effektes bestimmt, welche Bestimmungen hier nicht näher besprochen werden.

§ 6. Wohl darf hier noch eine Untersuchung erwähnt werden, die, wie es mir erscheint, für die Theorie vom galvanischen Widerstande äußerst wichtig ist, nämlich die Veränderung des Widerstandes von Blei infolge eines Druckes und wiederum die Temperaturfunktion derselben[14]). Wie Kamerlingh Onnes und Beckman sagen, handelt es sich hier um eine sehr schwierige Untersuchung, weil die geringste Schwankung der Temperatur des Bades Veränderungen mit sich bringt, die von derselben Größenordnung sind wie die untersuchte Erscheinung. Bei der Untersuchung des Bleis zeigte es sich, daß bei 20,3 ^{0} K ein Druck von 100 Atm. eine Veränderung von 0,001 Ohm verursacht, während eine Temperatursteigung von 0,03 ^{0} denselben Effekt hervor-

Tabelle VIII.

Veränderung des Widerstandes von Blei durch Druck bei tiefen Temperaturen (K. Onnes und Beckman).

$T = 90^0$ K			$T = 20{,}3^0$ K		
p Atm.	Δw	$\frac{1}{p}\frac{\Delta w}{w}$	p	Δw	$\frac{1}{p}\frac{\Delta w}{w}$
49,4	—0,0043 Ω	$-2{,}35 \times 10^{-5}$	49,7	—0,00062	$-1{,}7 \times 10^{-5}$
97,8	—0,0080	—2,2	97,5	—0,00114	—1,6
102,5	—0,0085	—2,2	97,5	—0,00132	—1,8
48,5	—0,0040	—2,3	98	—0,00115	—1,6
97	—0,0079	—2,2	97,5	—0,00131	—1,8
			97,5	—0,00114	—1,6

ruft. Daß trotzdem Resultate erzielt werden konnten, dürfte der großen Vervollkommnung der Leidener Kryostaten zu verdanken sein, die zu einer Regulierung in den Stand setzten, die wenn nötig innerhalb der Grenzen von 0,003° zu halten ist, wie wir in § 1 gesehen haben. Sie fanden, daß die Veränderung des Widerstandes in ziemlich geradem Verhältnis zum Drucke stand, wie aus der Tabelle VIII hervorgeht. Fügt man den gefundenen Werten für den Druckkoeffizienten die von E. Lisell[15]) bei 273° K hinzu, so ist also

$$j = -1{,}44 \times 10^{-5} \text{ bei } 273^0\,\mathrm{K},$$
$$j = -2{,}25 \times 10^{-5} \text{ bei } 90^0\,\mathrm{K},$$
$$j = -1{,}7 \times 10^{-5} \text{ bei } 20{,}3^0\,\mathrm{K}.$$

§ 7. Die elektrischen Eigenschaften der Metalle und besonders der galvanische Widerstand haben sich in letzter Zeit eines großen Interesses von theoretischer Seite erfreuen dürfen.

Mit der Zunahme der Anzahl experimenteller Angaben haben aber die Schwierigkeiten zugenommen.

Die Elektronentheorie, die die Elektronen als ein Gas betrachtete, das sich zwischen den Atomen hindurch bewegte und für welches Gasgesetze gelten sollten, kann das Gesetz von Wiedemann und Franz vortrefflich erklären. Die Anzahl freier Elektronen muß dann aber so groß sein, daß dieses Elektronengas eine große Wärmekapazität repräsentiert, was sich mit den neueren Daten hinsichtlich der spezifischen Wärme und mit dem konstanten Faktor des Thomsoneffektes nicht in Einklang bringen läßt.

Von Kamerlingh Onnes, Nernst und Lindemann ist dann versucht worden, die Leitungsfähigkeit mit der Theorie von Einstein von der spezifischen Wärme in Zusammenhang zu bringen. Davon ist in dem vorigen Berichte schon die Rede gewesen.

Besonders von W. Wien[16]) ist diese Theorie weiter ausgearbeitet worden. Wien hat sich vorgestellt, daß die Veränderung des Widerstandes mit der Temperatur eine Folge der Veränderung der freien Weglänge sei, über welche die Elektronen sich bewegen können.

Auch Keesom[17]) hat versucht, durch Anwendung der Quantentheorie auf das „Elektronengas" die Schwierigkeiten, welche die Äquipartitionstheorie für die Elektronenbewegung in den Metallen mit sich bringt, zu umgehen. Mit Wien nimmt er an, daß bei tiefen Temperaturen die Anzahl der beweglichen Elektronen ebenso wie ihre Schnelligkeit konstant sei, welche letztere dann in engem Zusammenhang mit der Nullpunktsenergie der Elektronen stehen muß.

Auf ganz anderer Basis hat Stark[18]) schon 1912 die Elektrizi-

tätsleitung in Metallen zu erklären gesucht. Das Bild, welches Stark sich entwirft, ist sehr plastisch. Das Gitter von (Valenz-)Elektronen ist zwischen den Atomen in die Mitte gestellt. Und diese Elektronen können sich infolge sehr geringer Kräfte längs bestimmter ausgezeichneter Schubflächen verschieben. Es erscheint mir, daß diese Theorie vorläufig die größte Aussicht bietet, die zahlreichen Schwierigkeiten zu überwinden.

Jedenfalls enthält die Anschauung eine verhältnismäßig große Anzahl Erklärungsmöglichkeiten.

F. A. Lindemann[19]) hat in allerletzter Zeit, sich hauptsächlich auf diese Anschauung gründend, die verschiedenen Probleme der Elektronen im Metall aufs neue in Angriff genommen. Auch nach ihm bestünde das Metall aus zwei zwischeneinander liegenden Raumgittern, eins aus Atomen, eins aus Elektronen bestehend. Die Leitung besteht darin, daß der Elektronenkristall an der einen Seite fortwährend „abschmilzt" und an der anderen Seite aufgeschoben und angefüllt wird. Die Figuren des Starkschen Aufsatzes geben gleichsam eine Verdeutlichung von Lindemanns Meinung, während letzterer näher auf den Zusammenhang zwischen Wärmekapazität und Leitung eingeht und die Erklärung des Gesetzes von Wiedemann und Franz, die allmählich verloren zu gehen drohte, zu retten versucht.

Die Überleiter sind aber eine neue Schwierigkeit für die theoretischen Ausführungen geworden. Die Veränderungen bei dem Übergang des Metalles in diesen Zustand sind so groß, daß es wohl nicht möglich sein wird, die Erscheinungen über und unter dieser Temperatur in einen kontinuierlichen Zusammenhang zu fassen. Jedenfalls ist dabei ein erschwerender Umstand, daß das Wärmeleitungsvermögen des Quecksilbers, wie aus den Messungen von Kamerlingh Onnes und Holst[20]) hervorgegangen ist, bei dem Sprungpunkt sich durchaus nicht in einer derartigen Weise ändert wie das Elektrizitätsleitungsvermögen, während auch mit der spezifischen Wärme bei dieser Temperatur nichts Auffallendes vorgeht.

Die Resultate der Untersuchungen der letzten Jahre zusammenfassend sehen wir also:

1. Das Widerstandsthermometer hat sich von neuem als ein sehr brauchbares und zuverlässiges Instrument bei der Untersuchung der tiefen Temperaturen erwiesen.

2. Man kann einen Platindraht als Widerstandsthermometer benutzen zwischen 0^0 und -200^0 C, wenn man den Widerstand bei einer

Temperatur, z. B. —183 ^{0} C bestimmen kann, wenn man weiter die Widerstände bei anderen Temperaturen nach der Formel:

$$w_1 = w_2 + C f(t)$$

berechnet. w_2 ist der Widerstand eines anderen Drahtes, dessen Temperaturfunktion mit dem Gasthermometer verglichen ist. Die zu erwartende Genauigkeit beträgt 0,03 ^{0} C.

3. Die Temperaturfunktion des Widerstandes von *Cd*, *Sn*, *Fe* und *Cu* wurde bei Heliumtemperaturen bestimmt (K. O. und H.).

4. Wichtige neue Resultate wurden erzielt durch die Entdeckung der Überleitung von Quecksilber, Zinn und Blei.

Eine obere Grenze des Widerstandes in diesem Zustande wurde festgesetzt (K. O.).

5. Es zeigte sich, daß in diesem Zustande ein Schwellenwert des Stromes besteht, über dem keine Überleitung fortbesteht. Desgleichen gibt es einen Schwellenwert für das magnetische Feld, in das die Überleiter gebracht werden (K. O.).

6. Die Widerstandsveränderung von *Au*, *Cu*, *Pd* und *Hg*, *Pb*, *Sn*, *Cd* in magnetischen Feldern bei tiefen Temperaturen wurde bestimmt (K. O., B. und H.).

7. Die Veränderung des Widerstandes von Blei infolge eines Druckes bei tiefen Temperaturen wurde bestimmt (K. O. und B.).

(Eingegangen 6. April 1915.)

Neuere Ansichten über die zwischen- und innermolekulare Bindung in Kristallen.

Von J. Stark.

Mit 7 Figuren.

1. Einleitung. — Die Interferenz von Röntgenstrahlen hat für mehrere Kristalle Aufschluß geliefert über die räumliche Lagerung der an ihrem Aufbau beteiligten Atome. Die bisher betätigte Ableitung des Raumgitters eines Kristalls aus seinen Interferenzbildern mit Röntgenstrahlen macht die Voraussetzung, daß die Atome bei ihrer Einwirkung auf die Röntgenstrahlen als Punkte im Verhältnis zu ihren wechselseitigen Abständen im Kristallraumgitter betrachtet werden können.

Die Geometrie der Lagerung der Atome in Kristallen ist für den Physiker, Chemiker und Kristallographen von Bedeutung. Der Che-

miker ist gewöhnt, in Kristallen wie Steinsalz und Kalkspat chemische Verbindungen zu sehen, also anzunehmen, daß auch in ihnen wie in den Gasmolekülen die Atome eine bestimmte relative Anordnung dank ihrer Valenzen besitzen, und daß diese jedenfalls auch in vielen Kristallen sich wechselseitig sättigen. Dem Physiker liegt zunächst die wechselseitige Bindung zwischen den vom Chemiker angenommenen Molekülen näher. Und der Kristallograph darf hoffen eine Antwort auf die Fragen zu gewinnen, ob das „chemische" Molekül übereinstimmt mit dem „Kristallmolekül" und inwieweit die Geometrie der Lagerung der Atome ihre wechselseitig chemische oder innermolekulare Bindung erkennen läßt.

Es ist begreiflich, daß sich zu den aufgeworfenen, prinzipiell bedeutsamen Problemen zunächst Kristallographen geäußert haben. Im folgenden sollen die Ansichten zweier von ihnen mitgeteilt werden. Daran seien von physikalischer Seite her die Folgerungen dargelegt, zu welchen die von mir aufgestellte Valenzhypothese hinsichtlich der zwischen- und innermolekularen Bindung führt.

2. P. Groth über die Beziehung zwischen inner- und zwischenmolekularer Bindung in Kristallen. — In einer Abhandlung[1]) über „Ringbindung und Kristallstruktur" schreibt P. Groth folgendes:

„Bekanntlich hat das Studium der Röntgenstrahlen dazu geführt, in denselben Schwingungen mit weit kleineren Wellenlängen, als die des Lichtes, zu erkennen und Interferenzerscheinungen derselben durch die Raumgitter der Kristalle, deren Dimensionen man früher für unmeßbar klein gehalten hat, hervorzurufen. Die seit vorigem Jahre von W. H. Bragg in Leeds und W. L. Bragg in Cambridge ausgeführten Untersuchungen haben nun, wie Verfasser in einem soeben erschienenen Aufsatze[2]) eingehender gezeigt hat, unwiderleglich bewiesen, daß die Kristalle aus den Atomen in der Art aufgebaut sind, daß deren Schwerpunkte (ruhend gedacht) ein aus einer Anzahl ineinander gestellter kongruenter Raumgitter bestehendes, lediglich durch die Atomkräfte bestimmtes, regelmäßiges Punktsystem bilden — und daß daher Moleküle in den Kristallen nicht existieren.

Auf Grund dieser Erkenntnis müssen wir uns nun den Vorgang der Kristallisation in folgender Weise vorstellen: Die im Gase, der Schmelze oder der gesättigten bzw. übersättigen Lösung vorhandenen

1) P. Groth, Ber. d. D. Chem. Ges. 47, 2063, 1914.
2) Ztschr. f. Krist. 54, 65, 1914.

Moleküle werden, sobald sie sich einander so nähern, daß sie richtende Kräfte aufeinander ausüben, eine dem Gleichgewichte dieser Kräfte entsprechende gegenseitige Orientierung annehmen, entweder die parallele oder, wenn ihrer Drehung größere Widerstände entgegenwirken (Viskosität der Lösung u. dergl.), eine sogenannte Zwillingsstellung. Bei der nun erfolgenden Vereinigung von zwei und mehr Molekülen zu einer Kristallpartikel treten an Stelle eines Teiles der bisherigen inneren Atombindungen solche zwischen den Atomen benachbarter Moleküle, um die unter den obwaltenden Verhältnissen (Temperatur, Druck) stabile Kristallstruktur zustande zu bringen.

Offenbar muß es nun von der Struktur der betreffenden Moleküle abhängen, welche ihrer Atombindungen in dem neuen Gleichgewichtszustande erhalten bleiben und welche durch andere ersetzt werden. Daß in der Tat ein Teil der im Molekül vorhandenen inneren Bindungen auch in den Kristallbau übergeht, beweisen die mannigfachen, bisher erkannten Beziehungen zwischen der Struktur des chemischen Moleküls und der Kristallstruktur bzw. der Kristallform.

Zunächst kommt hier in Betracht die Tatsache, daß zwei analoge Salze, wie Kaliumsulfat und -selenat, welche zweifellos eine übereinstimmende chemische Struktur besitzen, auch eine Übereinstimmung ihrer Kristallstruktur und infolgedessen ihrer Kristallform zeigen, wie es durch die Entdeckung der Isomorphie von Mitscherlich nachgewiesen wurde.

Ein zweiter, für das Fortbestehen intramolekularer Atombindungen in der Kristallstruktur sprechender Umstand ist der, daß die letztere und somit auch die Kristallform in vielen Fällen Symmetrieverhältnisse zeigt, welche unzweifelhaft schon im Molekül vorhanden waren, z. B. eine trigonale Hauptachse bei Substanzen, deren Konstitutionsformel einen deutlich drei- oder sechszähligen Charakter hat, wie Al_2O_3, $FeCl_3$, $AlCl_3, 6H_2O$, $As(SAg)_3$, $NaNO_3$, $CaCO_3$, $MgSiF_6$, $6H_2O$, CHI_3, $NH(C_2H_5)_3I$, $C_6H_3(COOC_2H_5)_3$ u. a.

Enthält eine Verbindung ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome und existiert sie daher in zwei Arten von Molekülen, welche zueinander im Verhältnis der Enantiomorphie stehen, so überträgt sich dieser Charakter stets auch auf die Kristallstruktur, und es entstehen aus ihnen zweierlei, nicht deckbar, sondern nur spiegelbildlich gleiche Strukturen bzw. Kristallformen (Pasteursches Gesetz) [1]."

---

1) Ob auch die Asymmetrie des Kobalt- bzw. Chromatoms u. a., deren

Nach diesen Darlegungen Groths kann kein Zweifel bestehen, daß jedenfalls bei einer großen Zahl von Kristallen die chemische oder innermolekulare Bindung innerhalb des Kristallgitters bestehen bleibt. Der Satz, daß „Moleküle in den Kristallen nicht existieren", kann darum keinesfalls allgemein in dem Sinne gültig sein, daß in Kristallen keine innermolekulare Bindung oder kein chemisches Molekül mehr zu unterscheiden sei. Will man für Kristalle wie Steinsalz jenen Satz gelten lassen, für Kristalle organischer Verbindungen dagegen nicht, so entsteht folgende schwierige Frage: Warum soll eine chemische Bindung zwischen den Atomen in jenem Falle nicht bestehen, wenn doch die Wärmetönung der Bildung von $NaCl$ aus Na und Cl für das Paar sich absättigender Valenzen von derselben Ordnung ist wie für die $C—H$ oder $C—C$-Bindung?

3. A. Johnsen über die Symmetrie der Atome. — Ebenfalls in das Kapitel der zwischen- und innermolekularen Bindung in Kristallen gehören die Ausführungen [1]) Johnsens über „Die Beschaffenheit der Atome in Kristallen". Er schreibt folgendes:

„Die Lauesche Röntgenogrammetrie und das an sie anschließende Reflexionsverfahren von Bragg Vater und Sohn haben bereits für mehrere Kristallarten die Orte der Atome ermittelt, und zwar dergestalt, daß man für jedes chemische Element der Kristallart die Orte seiner Atome festzustellen vermochte.

Auf Grund dieser Feststellung läßt sich bei bekannter Symmetrie der Kristallart für jedes ihrer Atome eine „Minimalsymmetrie" ableiten. Es muß sich nämlich jede homogene, d. h. räumlich periodische, Struktur einer Kristallart, deren Symmetriegruppe bekannt ist, einer und nur einer der 230 Schoenfliesschen Raumgruppen zuordnen lassen; daher hat man lediglich die das Atom treffenden Symmetrieelemente der Raumgruppe aufzusuchen; diese Symmetrieelemente ergeben die „Minimalsymmetrie" des Atoms. Diese minimale Atomsymmetrie muß, wie sich zeigen läßt, stets mit einer der 32 kristallographischen Symmetriegruppen identisch und überdies eine Untergruppe der Raumgruppe des Kristalls sein.

Die Tabelle I kennzeichnet die Symmetriegruppe (Nomenklatur-Liebisch) und die Raumgruppe (Nomenklatur-Schoenflies) einiger Kristallarten sowie die Symmetriegruppen (Minimalsymmetrien) ihrer Atome.

Annahme durch Werner sich für die Chemie der komplexen Verbindungen so fruchtbar erwiesen hat, im kristallisierten Zustand erhalten bleibt, ist noch unbekannt, da keinerlei Untersuchungen hierüber vorliegen.

1) A. Johnsen, Physik. Ztschr. 16, 269, 1915.

Wie man aus Tabelle I ersieht, ist die minimale Atomsymmetrie eines und desselben chemischen Elements in verschiedenen Kristallarten im allgemeinen verschieden. Ob auch die „wahre“ Atomsymmetrie eines chemischen Elements, die höher als die „minimale“ sein kann, zu variieren vermag, läßt sich auf Grund der bisherigen Daten noch nicht sicher entscheiden.

Mischkristalle von *NaCl* und *KCl* würden eine Variabilität der wahren Atomsymmetrie von *Na*, *K* oder *Cl* beweisen.

Ist die wahre mit der minimalen Symmetrie identisch, so bestehen unter den *O*-Atomen und den *C*-Atomen des Kalkspates, unter den *N*-Atomen des Natronsalpeters und unter den *K*-Atomen und *Cl*-Atomen des Sylvins je zwei Sorten, die einander spiegelbildlich gleich, aber nicht kongruent, also enantiomorph sind.

Den oben abgeleiteten Minimalsymmetrien der Atome hat sich u. a. jede Hypothese über die Verteilung der Elektronen in Kristallen anzupassen. J. Stark[1]) glaubt die Existenz von Molekülen in Kristallen mittels seiner Valenzhypothese retten zu können, indem er die *Na*- und die *Cl*-Atome des Steinsalzes in der Braggschen Weise anordnet und annimmt, daß je ein *Cl*-Atom von je einem der 6 nächsten *Na*-Atome ein Elektron an sich gerissen habe, so daß je ein *Cl*-Ion mit je einem *Na*-Ion ein Molekül bilde. Dann besäße aber, wie auch Starks Fig. 57 zeigt, das *Cl*-Ion keine vierzähligen Drehungsachsen, während es nach unserer Tabelle I drei solche notwendigerweise besitzen muß.“

Es liegt auf der Hand, daß Johnsens Folgerungen, über die Symmetrie der Atome mit Einschränkung aufgenommen werden müssen. Denn die Geometrie der Atomlagerung in Kristallen ist durch die Kräfte der zwischenmolekularen Bindung bedingt; aus ihr ist darum zunächst nur ein Schluß zu ziehen auf die Symmetrie dieser Kraftfelder in größeren Abständen von den Atomen, nicht auf die Kraftfelder unmittelbar an der Oberfläche oder gar im Innern der Atome. Auf diesen Punkt, insbesondere auf die Bemerkung zu meiner Valenzhypothese, wird weiter unten zurückzukommen sein.

4. Allgemeines über das Verhältnis von inner- und zwischenmolekularer Bindung. — Die Frage nach dem Verhältnis von inner- und zwischenmolekularer Bindung läßt sich ohne bestimmte Annahmen über die Art der Kraftfelder an der Oberfläche chemischer Atome nicht bestimmt beantworten. Aus der von mir aufgestellten

1) J. Stark, Prinzipien der Atomdynamik 3, 195, 1915.

Valenzelektronhyothese habe ich in meinem Buche[1]) „Die Elektrizität im chemischen Atom“ nachstehende allgemeine Folgerungen über jenes Verhältnis gezogen.

„Das Künstliche und Verwickelte derartiger Annahmen, zu welchen die Voraussetzung einer Verschiedenheit zwischen chemischer und zwischenmolekularer Kraft führen würde, liegt aber auf der Hand. Und es erscheint von vornherein natürlicher und einfacher, zu vermuten, daß die zwei Kräfte nur verschiedene Fälle einer und derselben Kraft darstellen. Es muß darum von einer Valenzhypothese, welche uns die innermolekulare Anordnung von Atomen zu beschreiben ermöglicht, verlangt werden, daß sie von selbst und ohne Mitwirkung neuer Hypothesen Aufklärung bringt über die Zusammenlagerung von Molekülen in Aggregaten.

Diesem Verlangen wird unsere Valenzhypothese mühelos gerecht. Nachdem wir die Kraftlinien des Feldes eines einzelnen Valenzelektrons innerhalb eines Moleküls zu mehrseitiger Bindung an andere Atome verwendet und auch Gruppenmoleküle mit ihrer Hilfe zusammengebaut haben, nachdem wir sie benutzt haben, um die lockere Anlagerung eines Moleküls an ein anderes Molekül in zahlreichen Reaktionen zu beschreiben, kann es uns nicht schwer fallen, die Valenzelektronen und ihre Kraftlinien zur Herstellung der zwischenmolekularen Bindung in Flüssigkeiten und Kristallen zu verwenden. Aus den Voraussetzungen unserer Hypothese folgt, daß an der Oberfläche des einzelnen chemischen Moleküls die Außenschichten von Teilvalenzfeldern liegen, in ihnen also elektrische Kraftlinien von Elektronen herkommend nach positiven Flächen des Moleküls zu verlaufen. Werden nun zwei Moleküle genügend nahe gerückt und in der richtigen Winkellage einander gegenübergestellt, so werden die angrenzenden Teilvalenzfelder der zwei Moleküle oberflächlich so miteinander verwachsen, daß einige Kraftlinien von Valenzelektronen des einen Moleküls nach positiven Flächen des anderen Moleküls und umgekehrt laufen. Wiederholt sich dieser Vorgang von einem Molekül zum benachbarten in einem Molekülaggregat, so stellt sich zwischen dessen Volumenelementen ein Zusammenhang her, wie er im flüssigen oder kristallinen Zustand vorliegt. Ohne weiteres erkennen wir, daß in der zwischenmolekularen Bindung eine mehrseitige Bindung von Valenzelektronen besteht, nämlich sowohl nach der Seite des eigenen Moleküls wie nach der Seite des benachbarten Moleküls.

1) S. Hirzel, Leipzig 1915.

Wenn die zwischen- und die innermolekulare Bindung durch eine Kraft von der gleichen Art bewirkt werden, so kann, wie auf der Hand liegt, zwischen ihnen nur ein gradweiser Unterschied bestehen, sie können nur zwei mehr oder minder weit verschiedene Fälle eines und desselben Zustandes darstellen, und es muß Fälle geben, die man ebensogut zu der einen wie zu der anderen Art von Bindung rechnen kann. Der Unterschied zwischen den zwei Arten von Bindung ist in ihrer Stärke und räumlichen Ausdehnung zu suchen. Am größten ist er in folgendem Falle. In vielen Molekülen gewinnt die innermolekulare Bindung gegenüber einer Verschiebung ihrer Gleichgewichtsanordnung durch einen äußeren Eingriff dadurch eine große rücktreibende Kraft, daß die Valenzelektronen dicht gegenüber positiven Flächen gelagert sind; an der innermolekularen Bindung sind dann fast alle Kraftlinien der vorkommenden Valenzelektronen beteiligt, für die zwischenmolekulare Bindung an den Oberflächen der Moleküle bleiben darum nur wenige Kraftlinien zur Verfügung. Deshalb ist in diesem Falle die rücktreibende Kraft oder die innermolekulare Bindung zwischen zwei Atomen sehr viel stärker als die zwischenmolekulare Bindung zwischen zwei benachbarten Molekülen. Eine äußere Kraft kann darum wohl eine beträchtliche Änderung der zwischenmolekularen Bindung hervorbringen, ohne das innermolekulare Gleichgewicht merklich zu ändern, und wächst die Energiezufuhr von außen in einem Aggregat zwischenmolekular gebundener Moleküle an, so reißt lange vor der innermolekularen Bindung die zwischenmolekulare auf und, wenn somit der Zustand des Aggregats infolge von Wärmezufuhr sich ändert, also der kristalline von dem flüssigen oder dieser von dem gasförmigen Zustand abgelöst wird, dann bleibt die innermolekulare Bindung erhalten, oder, mit anderen Worten, es kann das chemische Molekül in erster Annäherung als starr bei Änderungen des Aggregatzustands betrachtet werden.“ —

„Indem für die Herstellung einer zwischenmolekularen Bindung einem Teilvalenzfeld an der Oberfläche eines Moleküls Kraftlinien entnommen werden, erfährt dieses Teilvalenzfeld und die von ihm bewerkstelligte innermolekulare Bindung eine Änderung, diese Änderung muß sich auf die benachbarten Teilvalenzfelder des Moleküls auf Grund des Gleichgewichts, an welchem jenes Valenzfeld beteiligt ist, fortpflanzen, also in ihnen mehr oder minder große Änderungen ihrer innermolekularen Bindungen hervorbringen. Die zwischenmolekulare Bindung eines Moleküls ist also von einer Änderung seiner Gleichgewichtsanordnung oder seiner innermolekularen Bindungen begleitet. Diese

Änderung ist für die eine oder andere Bindung, insonderheit für diejenige, welche Kraftlinien an ein benachbartes Molekül abgibt, um so größer, je stärker die zwischenmolekulare Bindung ist, je mehr Kraftlinien sie also im Verhältnis zu der ungeänderten inneren Bindung eines Valenzelektrons beansprucht. Von dem einen Grenzfall, daß die Änderung der innermolekularen Bindung eines Moleküls infolge seiner Verkettung mit Nachbarmolekülen sehr gering ist, bis zu dem Fall, daß die zwischenmolekulare Bindung fast alle Kraftlinien eines ausgezeichneten oberflächlichen Valenzfeldes eines Moleküls in Anspruch genommen hat, ist eine große Zahl von überleitenden Fällen möglich.

Der zweite Grenzfall und die ihm nahestehenden Fälle, in denen die zwischenmolekulare Bindung eine große Rückwirkung auf das innermolekulare Gleichgewicht ausübt, kann uns auch in der Abart entgegentreten, daß eine innermolekulare Anordnung von gewissen physikalischen oder chemischen Eigenschaften nur unter Mithilfe von zwischenmolekularer Bindung, etwa nur im festen Zustand, haltbar ist."

5. Das physikalische und das chemische Molekül im gasförmigen und kristallinen Aggregatzustand. — Der Gebrauch des Wortes Moleküls in den obigen Auseinandersetzungen gibt Anlaß zur Wiedergabe des folgenden Abschnittes aus meinem erwähnten Buche.

„Das Wort Molekül wird sowohl von dem Chemiker wie von dem Physiker vielfach gebraucht. Um Mißverständnisse zu vermeiden, ist es angebracht, sich des Sinnes dieses Wortes in physikalischer und in chemischer Hinsicht bewußt zu werden und zu bleiben. Unter einem chemischen Molekül verstehen wir eine individuelle Gleichgewichtsanordnung chemischer Atome, in welcher diese durch rücktreibende Kräfte an bestimmte wechselseitige Abstände und Winkellagen gebunden sind. In einem Aggregat gleichartiger chemischer Moleküle läßt sich ein Molekül von einem Nachbarmolekül daran unterscheiden, daß beim Übergang von dem einen zum andern die Atomanordnung des einen in dem andern sich wiederholt." —

„Während der Chemiker beim Worte Molekül an die wechselseitige Lage und Bindung von Atomen in einem abgegrenzten Individuum denkt, faßt der Physiker bei diesem Worte die Bewegung eines Massenteilchens in bezug auf andere ins Auge. Unter physikalischem Molekül verstehen wir ein Massenteilchen, das auf Grund des thermischen Zustandes eines Aggregats von Massenteilchen längs drei feststehenden rechtwinkligen Achsen unbegrenzte Schubwege und um sie

unbegrenzte Drehwege zurücklegen kann, folgend den thermisch-molekularen Stößen von Seite benachbarter Massenteilchen." —

„Im gasförmigen Zustand eines Aggregrats chemischer Moleküle ist das chemische Molekül eins mit dem physikalischen Molekül. In ihm üben die Moleküle nur während der Zeit ihrer zufälligen Zusammenstöße Kräfte aufeinander aus, in der verhältlich längeren Zeit ihrer Bewegung zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen sind sie wechselseitig nicht durch Valenzfelder miteinander verbunden und kommen in allen möglichen Abständen und Winkellagen vor, ändern diese auch beständig mit der Zeit. Indem wir von den Zusammenstößen absehen, können wir also sagen, daß im gasförmigen Zustand keine zwischenmolekulare Bindung zwischen den chemischen Molekülen eines Aggregats vorhanden ist; aus diesem Grunde ist in einem Gas die Zahl der chemischen Moleküle eins mit der Zahl der physikalischen Moleküle.

Ganz anders liegen die Verhältnisse im kristallinen Zustand eines Aggregats von chemischen Molekülen. In diesem ist neben der innermolekularen Bindung der Atome in Molekülen noch eine andere Bindung zwischen den an der Oberfläche der Moleküle liegenden Atomen von jedem Molekül nach den benachbarten Molekülen vorhanden. Ein jedes chemische Molekül in einem Kristall besitzt darum in bezug auf die Nachbarmoleküle einen bestimmten Abstand und eine bestimmte Ruhelage, für welche die Kraft auf das Molekül von Seite der Nachbarmoleküle aus den zwischenmolekularen Teilvalenzfeldern Null ist. Infolge der zwischenmolekularen Bindung eines Moleküls an die benachbarten Moleküle läßt es sich zudem nicht aus seiner kräftefreien Ruhelage gegenüber den Nachbarmolekülen verschieben, ohne daß diese durch die Gegenkraft ebenfalls gegen alle ihre Nachbarmoleküle verschoben werden. Hieraus folgt, daß ein chemisches Molekül in einem Kristall nicht frei außer Zusammenhang mit den Nachbarmolekülen beweglich ist, daß es also im kristallinen Aggregatzustand keine physikalischen Moleküle gibt und zur Beschreibung von Bewegungen und Formänderungen in ihm nicht Eigenschaften des einzelnen chemischen Moleküls, sondern solche des Kristallgitters, seiner Achsen, Volumen- und Flächenelemente einzuführen sind. Erfährt ein chemisches Molekül eines Kristalls etwa an dessen Oberfläche einen Stoß von Seite eines Gasmoleküls, so übt es nicht für sich allein auf dieses eine Gegenkraft aus, sondern infolge der zwischenmolekularen Bindung an Nachbarmoleküle wirken diese in mehr oder minder weitem Umfange bei der Entwicklung der Gegenkraft mit."

6. Zwischenmolekulare Bindung in Kristallen elektrolytischer Moleküle. — Wie man sieht, stehen die vorausgehenden Folgerungen aus der Valenzelektronhypothese über das Verhältnis von zwischen- und innermolekularer Bindung im Einklang mit den Folgerungen Groths über den gleichen Gegenstand, soweit sie die Erhaltung der innermolekularen Bindung bis zu einem gewissen Maße in Kristallen betreffen. Und hinsichtlich des Satzes von Groth, daß „Moleküle in den Kristallen nicht existieren", läßt die Valenzhypothese eine Auffassung zu, welche die eingangs erwähnte Schwierigkeit beseitigt. Sie ergibt nämlich die Folgerung, daß in den Kristallen elektrolytischer Moleküle, z. B. im Steinsalz als Punkte des Kristallgitters nicht neutrale Atome, sondern positive und negative Ionen einzuführen sind. Um dies klar zu machen, muß etwas weiter ausgeholt werden.

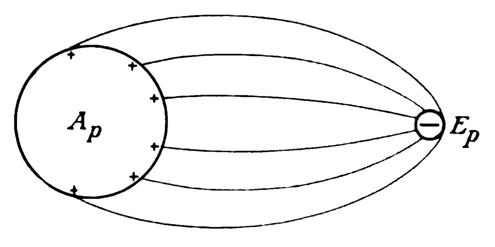


Fig. 1.

Zur Übersicht über die Mannigfaltigkeit der innermolekularen Bindungen habe ich Hauptarten von Valenzfeldern, so dasjenige eines elektropositiven (Fig. 1) und dasjenige eines elektronegativen Atoms (Fig. 2) definiert. Bei jenem ist das Valenzelektron weit von der positiven Fläche entfernt; bei diesem ist es ihr näher und hat stark gekrümmte Kraftlinien. Zudem ist angenommen, daß es beim elektropositiven Atom entlang der positiven Fläche kräftefrei verschoben werden kann, während es beim elektronegativen Atom an eine bestimmte Oberflächenstelle durch rücktreibende Kräfte gebunden ist; dieser Unterschied ist zeichnerisch dadurch zum Ausdruck gebracht, daß die positive Fläche des elektronegativen Atoms gegenüber ihrem Valenzelektron eingebuchtet, diejenige des elektropositiven Atoms dagegen kugelförmig ohne ausgezeichnete Stelle ist.

Die Bindung zwischen einem elektropositiven und einem elektronegativen Atom in einem chemischen Molekül außerhalb der zwischenmolekularen Bindung ist in Fig. 3 dargestellt. Das elektronegative

Atom A_n hat das Valenzelektron E_p des elektropositiven Atoms A_p dicht an seine positive Fläche herangeholt, E_p hat von A_n einen kleineren Abstand als von A_p. Wir können demnach das Molekül $A_n — A_p$ in räumlicher Hinsicht als eine Koppelung eines positiven (A_p) und eines negativen Bestandteils ($E_n — A_n — E_p$) auffassen, deren Abstand erheblich größer ist als ihr Durchmesser.

Nach dieser Vorbereitung kann nun der folgende Abschnitt aus meinem erwähnten Buche über die zwischenmolekulare Bindung in Kristallen elektrolytischer Moleküle wiedergegeben werden.

„Wenn im folgenden von einem Molekül die Rede ist, so soll wie früher darunter ein chemisches Molekül verstanden sein. Elektro-

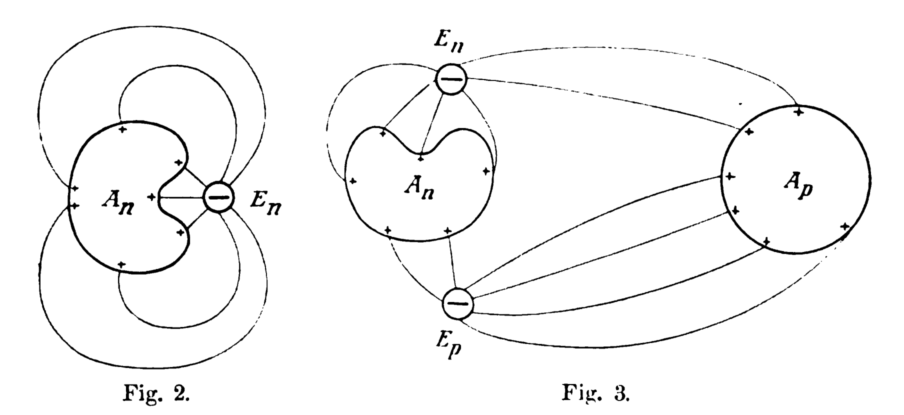


Fig. 2. Fig. 3.

lytisch können wir ein solches Molekül nennen, das in flüssigem Aggregatzustand (Schmelze oder Lösung) in ein positives und ein negatives Ion zerrissen werden kann. Dieses Schicksal trägt es, wie wir gesehen haben, der Art seiner innermolekularen Teilvalenzfelder wegen bereits in sich. Es ist nämlich das Teilvalenzfeld zwischen dem elektropositiven Atom in ihm und einem Valenzelektron von diesem langgestreckt und schwach, schwächer als das Teilvalenzfeld zwischen diesem Valenzelektron und dem elektronegativen Radikal des Moleküls. Jenes Valenzelektron hat bereits im unzersetzten Molekül von seinem eigenen positiven Atomrest einen größeren Abstand als von dem elektronegativen Radikal. Wir können darum ein elektrolytisches Molekül in mehr oder minder großer Annäherung eines vereinfachten Bildes an die Wirklichkeit als eine Verbindung zwischen einem positiven und einem negativen Ion betrachten.

Diese Seite der Konstitution eines elektrolytischen Moleküls, nämlich

sein langgestrecktes elektropositives Teilvalenzfeld, ist maßgebend für die Art der zwischenmolekularen Bindung gleichartiger elektrolytischer Moleküle in Kristallen. Dies sei an einem einfachen Beispiel gezeigt, nämlich an einem zweiatomigen elektrolytischen Molekül, etwa an demjenigen des Chlornatriums.

Da gemäß den obigen Darlegungen das *NaCl*-Molekül als eine Verbindung zwischen einem positiven *Na*-Ion und einem negativen *Cl*-Ion aufgefaßt werden kann, so können in kristallographischer Hinsicht die beiden Ionen zunächst als elektrisch geladene Punkte im Verhältnis zu ihrem Abstand behandelt werden. Und es läßt sich durch Vermittlung der elektrischen Kraft zwischen jedem negativen Punkt und den ihm benachbarten positiven Punkten in der Weise ein Kristall-

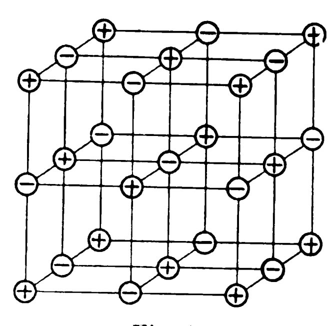


Fig. 4.

gitter aufbauen, daß drei senkrecht zueinander stehende Achsen abwechselnd mit positiven und negativen Massenpunkten in gleichen Abständen so besetzt werden, wie es in Fig. 4 sich an einem Würfel des erhaltenen Kristallgitters erkennen läßt. In ihm ist ein jedes Ion in drei senkrecht zueinander stehenden Achsen mit sechs entgegengesetzt geladenen Ionen gleich stark gebunden. Diese Folgerung aus unserer Valenzhypothese ist gewiß sehr merkwürdig; sie ist indes kürzlich durch die Untersuchung der Kristallstruktur des Chlornatriums mit der von M. v. Laue entdeckten Interferenz [1]) der Röntgenstrahlen bestätigt worden. Aus der Reflexion von Röntgenstrahlen an verschiedenen Flächen von Steinsalzkristallen läßt sich folgern, daß die *Na*- und *Cl*-Atome in ihm so wie in Fig. 4 die *Na*- und *Cl*-Ionen an-

1) Vgl. M. v. Laue, Die Interferenzerscheinungen an Röntgenstrahlen, hervorgerufen durch das Raumgitter der Kristalle. Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **11**, 308, 1914; W. L. Bragg, Die Reflexion der Röntgenstrahlen. Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **11**, 346, 1914.

geordnet sind. W. H. und W. L. Bragg, welche die Struktur des Steinsalzkristalls in dieser Weise aufgeklärt haben, sprechen freilich nicht von *Na*- und *Cl*-Ionen, sondern von Atomen, und versteht man hierunter die neutralen Atome, so ließe sich folgern, daß in Kristallen von der Art des Steinsalzes jede Art von chemischer Bindung, welche Atome innerhalb von Molekülen neben Nachbarmolekülen zusammenfassen läßt, verschwunden sei. Indes wäre eine solche Folgerung entschieden zu weitgehend. Denn aus der Interferenz von Röntgenstrahlen an Steinsalzkristallen folgt lediglich, daß der größte Teil oder der Kern der *Na*- und *Cl*-Atome, welcher maßgebend für die Beugung der Röntgenstrahlen ist, für ein jedes Atom die in Fig. 4 durch die Kreise gekennzeichnete Lage im Kristallgitter hat. Ob die ganzen, also die neutralen Atome selbst oder positive und negative Atomionen, die nach Elektronenzahl und Masse nur sehr wenig von jenen verschieden sind, jene Lage im Kristallgitter einnehmen, darüber läßt die vom Kristallgitter hervorgebrachte Interferenzerscheinung nichts aussagen; sie läßt sowohl die eine wie die andere Möglichkeit zu. Die Folgerung aus unserer Valenzhypothese führt zu der einen Möglichkeit, steht also, soweit sie eine Aussage über die Lage der Kerne der *Na*- und *Cl*-Atome macht, in Übereinstimmung mit der Erfahrung an Röntgenstrahlen. Und wenn sie, darüber hinausgehend, nicht neutrale Atome, sondern positive und negative Atomionen im Kristallgitter anordnet, so wird der Chemiker ebenfalls mehr dieser als jener Auffassung zuneigen. Denn daß neutrale *Na*- und *Cl*-Atome in der angegebenen Weise sich anordnen lassen, ohne in eine wechselseitige Bindung zu treten, welche die Eigenschaften der einzelnen neutralen Atome verschwinden läßt, wird ihm entschieden wider das Gefühl gehen. Und es wird ihm Schwierigkeiten machen, sich vorzustellen, daß in einem Kristall von der Art des Steinsalzes jedes Kennzeichen verschwunden sein soll, welches die Einordnung der Atome in Moleküle ermöglichte. Diese Schwierigkeit läßt unsere Valenzhypothese beheben, indem sie von der angenäherten Auffassung der elektrisch geladenen Massenpunkte im Kristallgitter zu der Betrachtung der Teilvalenzfelder zwischen ihnen übergeht.

In Fig. 5 sind in einer Ebene durch ein *Cl*-Ion und vier benachbarte *Na*-Ionen die Teilvalenzfelder zwischen jenem und diesem eingezeichnet. Wie man sieht, hat die positive Fläche des *Cl*-Atoms außer seinem eigenen Valenzelektron, das gegenüber von deren Einbuchtung liegt, von Seite eines benachbarten *Na*-Atoms (Na_{I}) ein Valenzelektron dicht an sich herangeholt. Infolge der zwischenmolekularen

Bindung im Kristallgitter ist freilich die innermolekulare Bindung zwischen Na_I und *Cl* gegenüber der Bindung im vereinzelten *NaCl*-Molekül, wie sie durch Fig. 3 dargestellt wird, stark geändert. Immerhin aber läßt sich aus der Lage der Valenzelektronen entnehmen, daß *Na* und *Cl* zu einem chemischen Molekül innerhalb des Kristallgitters miteinander verbunden sind. Und wie zu *Na*, so gehört auch zu jedem der drei anderen eingezeichneten *Na*-Ionen je ein *Cl*-Ion als Radikal eines chemischen Moleküls."

Mit Bezug auf die mitgeteilten Ausführungen Johnsens seien hier zum Schluß die Resultate der vorstehenden Darlegungen zusammen-

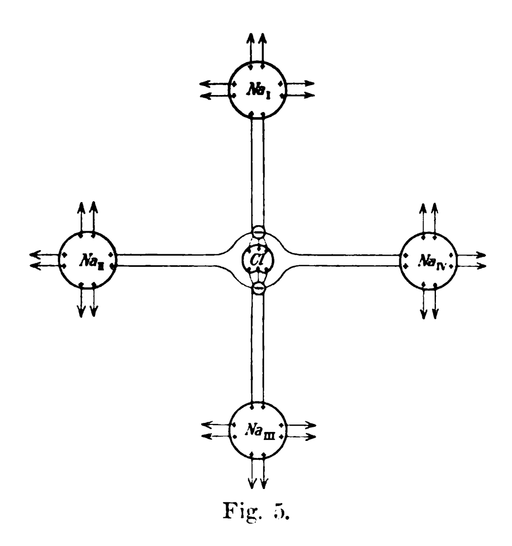


Fig. 5.

gestellt. Die zwischenmolekulare Bindung sowohl des *Na*- wie des *Cl*-Punktes in größerem Abstand von ihnen ist regulär tetraedrisch, wie sich aus der Röntgeninterferenz des Steinsalzes ergibt. Allein über die Geometrie der zwischenmolekularen Bindung der Kristallgitterpunkte, wie bereits bemerkt wurde, läßt die Röntgeninterferenz etwas folgern; die oben auf Grund der Valenzelektronhypothese entwickelte Auffassung über die zwischenmolekulare Bindung in Steinsalz ist demnach vollkommen in Einklang mit den Folgerungen aus der Röntgeninterferenz. Die innermolekulare Bindung des Gas-*NaCl*-Moleküls ist durch die Herstellung der zwischenmolekularen Bindung im Kristall zwar weitgehend abgeändert, ihr wesentlicher Zug, nämlich die Bindung des Valenzelektrons des elektropositiven Radikals an ein elektronegatives Radikal, ist dagegen auch in den kristallinen Zustand übergegangen.

7. Drehung und Schiebung der Ionen im Steinsalz. — Im Vorausgehenden wurde in erster Linie die Geometrie der zwischenmolekularen Bindung in Kristallen elektrolytischer Moleküle ins Auge gefaßt; zur Beleuchtung ihrer dynamischen Seite seien kurz noch einige Hinweise auf Bewegungsmöglichkeiten der Atome in Kristallen am Beispiel des Steinsalzes gegeben.

Wie oben angenommen wurde, kann der positive Rest eines elektropositiven Atoms unter Festhaltung des Abstandes seines Valenzelektrons von seinem Mittelpunkt um eine beliebige Achse kräftefrei gedreht werden; dies gilt für das einzelne Atom wie für seine Verbindung mit einem anderen. In Fig. 5 haben wir uns also die *Na*-Ionen frei drehbeweglich um ihren Mittelpunkt zu denken.

Dieselbe Folgerung gilt für den positiven Atomrest der negativen *Cl*-Ionen, wenn wir mit Holleman[1]) annehmen, daß allgemein bei jedem Element die Valenzelektronen entlang den positiven Atomflächen kräftefrei beweglich sind. Wenn wir dagegen an der Annahme festhalten, daß bei den elektronegativen Elementen die Valenzelektronen an bestimmten Stellen der positiven Atomflächen durch rücktreibende Kräfte festgehalten werden, so bestehen für die Drehbewegung der *Cl*-Ionen im Steinsalz folgende Verhältnisse. Wie an der Hand der Fig. 5 leicht zu ersehen ist, befindet sich das *Cl*-Ion in einer stabilen Gleichgewichtslage, wenn seine elektrische Hauptachse (Achse durch die zwei Valenzelektronen und seinen Mittelpunkt) in die Achse $Na_{I} - Na_{II}$ oder in die zwei dazu senkrecht stehenden Achsen fällt; wird seine Achse um einen kleinen Winkel aus einer dieser Achsen herausgedreht, so tritt eine rücktreibende Drehkraft in Wirkung. Bildet die Achse des *Cl*-Ions einen Winkel von 45^{0} mit einer der drei Hauptachsen des Kristalls, so befindet sie sich ebenfalls in einer Gleichgewichtslage, aber diese ist nunmehr labil; bei einer kleinen Abweichung von ihr begibt sie sich von selbst in eine der drei Hauptachsen. Um die Achse des *Cl*-Ions aus einer stabilen in eine labile Gleichgewichtslage zu drehen ist ein gewisser Betrag von Arbeit notwendig. Infolge des thermischen Zustandes haben wir uns die *Cl*-Ionen beständig in Drehschwingungen um die Hauptachsen des Kristalls zu denken; wird die Energie dieser Schwingung des einzelnen *Cl*-Ions größer als jener Arbeitsbetrag, so vermag seine Achse bis zu einer labilen Gleichgewichtslage zu schwingen und darüber hinaus nach einer anderen Hauptachse als neuer Gleichgewichtslage zu klappen. Dieser Fall wird in unge-

1) A. F. Holleman, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **11**, 186, 1914.

ordneter Weise bald an dem einen, bald an dem anderen *Cl*-Ion eintreten. Infolge des thermischen Zustandes bleibt also an einem jeden *Cl*-Ion das einem *Na*-Atom entrissene Valenzelektron nicht dauernd demselben *Na*-Ion gegenüber stehen, sondern wechselt in seiner Stellung gegenüber 6 verschiedenen *Na*-Ionen. So hält zwar innerhalb der Kristallstruktur ein jedes *Cl*-Ion dauernd dasselbe fremde Valenzelektron an sich fest, dagegen kann es nicht dauernd mit demselben *Na*-Ion zu einem chemischen Molekül zusammengefaßt werden.

Außer den beschriebenen Drehungen sind unter Erhaltung der Kristallstruktur des Steinsalzes Verschiebungen (Translationen in kri-

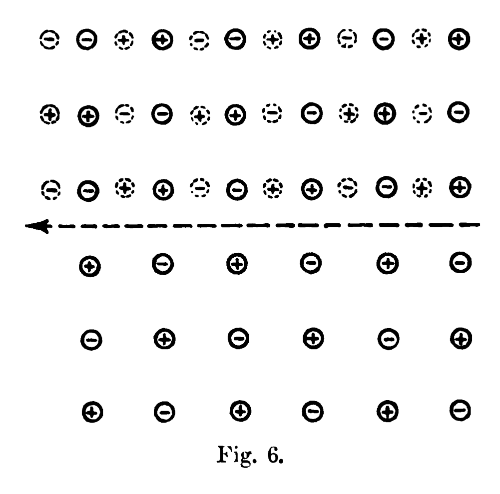


Fig. 6.

stallographischer Ausdrucksweise) der Kristallbausteine, also nach unserer Auffassung Verschiebungen der *Na*- und *Cl*-Ionen möglich. Fig. 6 und 7 stellen eine Atomschicht des Steinsalzes parallel einer Würfelfläche dar. Wird in Fig. 6 die eine Hälfte der Kristallschicht parallel einer dazu senkrechten Würfelfläche verschoben, bis die Ionen die Lage der punktierten Kreise erreicht haben, so wächst die rücktreibende Kraft zunächst gewaltig an, indem einerseits die voneinander entfernten entgegengesetzt geladenen Ionen sich anziehen, andererseits die sich nähernden gleichnamigen Ionen sich abstoßen. Ist die Verschiebung soweit gediehen, daß in dem verschobenen Kristallteil jedes Ion die zuvor von dem benachbarten Ion eingenommene Lage erreicht hat, dann ist zwar die rücktreibende Kraft parallel der Verschiebungsachse Null geworden, aber senkrecht dazu hat sich nun eine große abstoßende

Kraft zwischen den gleichnamigen Ionen entwickelt; diese treibt die zwei gegeneinander verschobenen Kristallstücke auseinander und hebt den Zusammenhang zwischen ihnen auf, so daß die angestrebte Verschiebung der zwei Kristallstücke parallel einer Würfelfläche zu einer Auseinanderspaltung in räumlich getrennte Teile des ursprünglichen Kristalls führt. Diese Folgerung aus unserer Valenzhypothese steht im Einklang mit der Tatsache, daß die Würfelflächen des Steinsalzes Spaltflächen sind.

Einen anderen Erfolg hat der Versuch einer Verschiebung zweier Stücke eines Steinsalzwürfels parallel einer Ebene, welche parallel einer

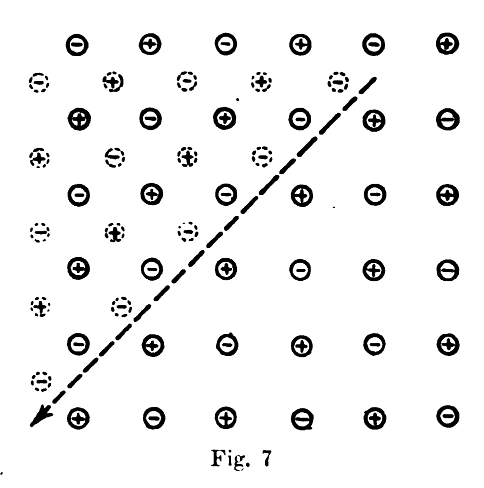


Fig. 7

Würfelkante Würfelflächen unter 45^0 schneidet, also parallel einer Rhombendodekaederfläche, parallel der gestrichelten Achse in Fig. 7 verläuft. Bei einer solchen Verschiebung entwickelt sich zwar ebenfalls eine rücktreibende Kraft infolge der Verdrehung der Achsen der *Cl*-Ionen in der Grenzebene der zwei verschobenen Kristallstücke; diese ist indes nicht groß und wird Null, wenn die Verschiebung gleich dem halben Abstand benachbarter gleichnamiger Ionen geworden ist. In dieser Stellung stehen sich ungleichnamige wechselseitig sich anziehende Ionen gegenüber; die Stellung selbst ist eine labile Gleichgewichtslage (Verdrehung der *Cl*-Achse um 45^0) und geht darum beim geringsten Anstoß weiter, bis sie wieder stabil geworden ist, wenn nämlich jedes verschobene Ion die Lage des vorausgehenden benachbarten gleichnamigen Ions erreicht hat. Zwei Stücke eines Steinsalzkristalls können

also parallel einer Rhombendodekaederfläche gegeneinander durch eine äußere Kraft verschoben werden, ohne daß sie senkrecht zu ihr auseinander spalten. Auch diese theoretische Folgerung steht im Einklang mit der Erfahrung. Die Rhombendodekaederfläche des Steinsalzes ist nämlich wohl eine Gleitfläche [1]), aber keine Spaltfläche.

Die Folgerungen, welche sich aus unserer Valenzhypothese über das Vorkommen von Gleit- und Spaltflächen aus Steinsalz ergeben, werden somit durchaus von der Erfahrung bestätigt. Dagegen würden ihr die Folgerungen aus der Annahme widersprechen, daß nicht positive und negative Ionen, sondern neutrale *Na*- und *Cl*-Atome die Kristallgitterpunkte des Steinsalzes sind. Denn aus der Gleichartigkeit des zwischenmolekularen Kraftfeldes in einigem Abstand von den Gitterpunkten würde dann folgen, daß die Kraft zwischen einem neutralen *Na*- und einem neutralen *Cl*-Atom nicht von polarer Natur wie die elektrische Kraft ist; es müßten sich folglich das *Cl*- und das *Na*-Atom im Kristallgitter wechselseitig ersetzen lassen. Die Würfelfläche des Steinsalzes dürfte dann keine Spaltfläche, sondern müßte wie die Rhombendodekaederfläche eine Gleitfläche sein.

1) Vgl. A. Johnsen, Schiebungen und Translationen in Kristallen. Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **11**, 226, 1914.

Aachen, Physik. Institut d. Techn. Hochschule, 15. Sept. 1915.

(Eingegangen 15. September 1915.)

Der Zeeman-Effekt in Bandenspektren.

Von **T. van Lohuizen.**

Die vorliegende Arbeit will einen zusammenfassenden Bericht geben über die Versuche, die Modifikationen zu erforschen, denen die Bandenspektren unterliegen, wenn ein Gegenstand, der sie, entweder in Emission oder in Absorption, hervorbringt, in ein Magnetfeld gebracht wird.

Schon bei seinem ersten grundlegenden Experimente hat Zeeman (84), (85), (86), (88) im Jahre 1896 das Bandenspektrum des Joddampfes im Magnetfelde untersucht, aber keine der von ihm bei Linienspektren entdeckten Modifikationen gefunden.

Ebensowenig gelang es Becquerel und Deslandres (1) im Jahre 1898 im Bandenspektrum des Cyans einen Zeeman-Effekt nachzuweisen.

Solche Versuche führten allmählich zu der Meinung, daß nur Linienspektren im Magnetfelde sich veränderten, während die Bandenspektren den Zeeman-Effekt nicht zeigten.

Die feineren experimentellen Hilfsmittel und vor allem die kräftigeren Magnetfelder, welche heutzutage benutzt werden können, haben aber die Unrichtigkeit dieser Meinung erwiesen, so daß wir jetzt ebensogut von einem Zeeman-Effekt der Bandenspektren, wie von einem der Linienspektren sprechen können.

Trotzdem besteht noch immer ein großer Unterschied zwischen Linien- und Bandenspektren. Die Bandenspektren zeigen inbetreff der Größe, der Intensität, der Dissymmetrie usw. des Zeeman-Effektes oftmals Erscheinungen, welche beim Zeeman-Effekt der Linienspektren nicht oder ganz anders auftreten.

Schon die Banden selbst haben bekanntlich ein sehr verschiedenes Aussehen, nicht nur die Emissionsbanden, sondern vor allem die Absorptionsbanden, und zwar je nachdem diese ihre Entstehung der Absorption in einem Gase, einer Flüssigkeit oder einem festen Gegenstande verdanken.

Es kann daher von vornherein auch gar nicht wundernehmen, daß solchen verschiedenen Gebilden, denen auch verschiedene Mechanismen zugrunde liegen, sich im Magnetfelde so durchaus verschieden betragen.

Zum bessern Verständnis wollen wir einige Definitionen vorausschicken:

Den direkten Zeeman-Effekt nimmt man wahr in Emissionsspektren, wenn also die emittierende Lichtquelle im Magnetfelde steht.

Der inverse Zeeman-Effekt tritt auf in Absorptionsspektren, wenn also der absorbierende Gegenstand sich im Magnetfelde befindet.

Der longitudinale Zeeman-Effekt wird in der Richtung der magnetischen Kraftlinien (also durch die durchlöcherten Polschuhe hindurch) beobachtet.

Den transversalen Zeeman-Effekt bekommt man bei einer Beobachtung senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien.

Der negative Zeeman-Effekt gibt bei longitudinaler Beobachtung für die Komponenten mit größerer Frequenz als die ursprüngliche Linie eine Zirkularpolarisation im Sinne der Ampèreschen Ströme. (Dies ist der Fall, der am meisten vorkommt und deswegen auch wohl normaler Zeeman-Effekt genannt wird.)

Der positive Zeeman-Effekt ist dem vorigen entgegengesetzt.

(Weil dieser Fall bei den Bandenspektren häufig vorkommt, gebrauche man also lieber nicht den Ausdruck: anomaler Zeeman-Effekt.)

Die Antwort auf die Frage, wer der erste Entdecker des Zeeman-Effektes in Bandenspektren gewesen ist, muß verschieden lauten, je nachdem man nur an den direkten Effekt denkt oder aber den ganzen Effekt ins Auge faßt.

Der direkte Zeeman-Effekt in Bandenspektren ist zuerst im Jahre 1908 von A. Dufour (50 u. f.) entdeckt worden. Zuvor aber hatten schon Righi (79), (80) und Cotton (39) in den Jahren 1898 und 1899 den inversen Zeeman-Effekt an einigen Bandenlinien des Stickstoffdioxydspektrums beobachtet, während J. Becquerel (3 u. f.) im Jahre 1906 den inversen Zeeman-Effekt an einigen Banden der Absorptionsspektren von Kristallen, wie Xenotim, nachgewiesen hatte.

Nicht nur wegen der historischen Bedeutung, sondern auch für das richtige Verständnis der verschiedenen Ergebnisse ist es zweckmäßig, zwischen dem direkten Effekt und den verschiedenen Formen des inversen Zeeman-Effektes zu unterscheiden.

Der direkte Zeeman-Effekt in Bandenspektren.

Die grundlegenden Versuche über diesen Effekt datieren, wie gesagt, aus dem Jahre 1908, als es Dufour (50 u. f.) gelang, in den Verbindungsspektren der Erdalkalien mit den Haloiden den solange vergebens gesuchten Effekt nachzuweisen. Die untersuchten Banden gehören nach Konen (74) alle dem Kantentypus an. Der entdeckte Effekt erstreckt sich ausschließlich auf die Kanten und nicht auf die Einzellinien selbst. Alle von ihm untersuchten Banden können ziemlich gut durch folgende Formel:

$$\nu = A + (Bm + C)^2,$$

einer von Fabry benutzten Modifikation der ursprünglichen Deslandresschen Formel, dargestellt werden. Die von Fabry gebrauchte Nomenklatur wird hier angewendet.

Im Spektrum von CaF_2 zeigen die Banden B_1 und B_2, wofür in der Formel B positiv ist, eine sehr kleine Modifikation im Magnetfelde; die andern Banden hingegen, welche ein negatives B in der Formel brauchen, wie C, D, D', D'', D''', zeigen den Einfluß des Magnetfeldes sehr deutlich. Die Banden D, D' und D'' sind von Dufour mit und ohne Magnetfeld, sowohl bei longitudinaler als bei transversaler Beobachtung photographiert worden. Diese Photos, welche man in den zitierten Originalabhandlungen Dufours (50), (57) reproduziert findet, geben ein deutliches Bild der Erscheinung.

Die drei genannten Banden zeigen einen verschiedenen Charakter. Bei longitudinaler Beobachtung ist der Zeeman-Effekt bei den D (Kante bei λ 6036,96 Å.-E.) und D' (Kante bei λ 6050,81 Å.-E.) hauptsächlich positiv, obwohl die Zirkularpolarisation nicht vollständig ist.

Die Bande D'' (Kante bei λ 6064,49 Å.-E.) zeigt den normalen negativen Zeeman-Effekt mit vollständiger Zirkularpolarisation. Jedoch sind alle drei Banden nach violett abschattiert.

Bei transversaler Beobachtung gibt D ein Dublett, während D' und D'' Quadruplette liefern, die sich jedoch von denen, welche man in den Linienspektren antrifft (zum Beispiel $Na(D_1)$), dadurch unterscheiden, daß die senkrecht zum Magnetfelde schwingenden Komponenten nicht außerhalb, sondern innerhalb der parallelschwingenden Komponenten liegen. Auch stehen die Komponentenabstände nicht in einem einfachen Verhältnis zu denen des Normaltripletts, wie das mit den Quadrupletten der Serienspektren der Fall ist.

Ganz analog mit diesen Banden des CaF_2 verhalten sich die des $CaCl_2$ und $CaBr_2$.

Die Banden E, E' und E'' im Spektrum des SrF_2 zeigen longitudinalen bzw. +, +, — Zeeman-Effekt; transversal liefern alle drei Dublette.

Von $SrCl_2$ sind eine große Menge Banden im Magnetfelde untersucht worden. Von den Banden e, f, g, h, i gibt h (Kante bei λ 6744,61 Å.-E.) ein ganz normales Quadruplett, die andern zeigen einen positiven Zeeman-Effekt. Transversal geben e und i ein Dublett, f und g ein umgekehrtes beinahe symmetrisches Quadruplett. Die sehr intensiven Banden c und d zeigen eine Mischung von Komponenten, welche die Sache sehr verwickelt macht.

BaF_2 liefert nur schwache Banden A, B und C, welche longitudinalen bzw. +, +, — Zeeman-Effekt zeigen. Diese Banden sind im Gegensatz zu den obengenannten nach Rot abschattiert. Die Bande A (Kante bei λ 4964,22 Å.-E.) liefert, transversal beobachtet, ein beinahe symmetrisches umgekehrtes Quadruplett. Von den Banden B und C läßt sich wegen ihrer sehr geringen Intensität nichts Näheres sagen.

Bei $BaCl_2$ laufen die Banden nach Violett, während jede Kante in jeder Bande nach Rot abschattiert ist.

Die Zeeman-Effekte sind bei den Banden M, P, Q positiv, nur bei R negativ. M liefert ein symmetrisches Dublett, P ein beinahe symmetrisches umgekehrtes Quadruplett.

Aus diesen Beispielen wird ersichtlich, daß in den gasförmigen

Emissionsbandenspektren der Zeeman-Effekt vorkommen kann, daß nicht alle Banden denselben Effekt zeigen, daß der positive Zeeman-Effekt nicht ausnahmsweise vorkommt, und daß bei transversaler Beobachtung in derselben Bandengruppe einige Banden ein Dublett, andere ein normales oder umgekehrtes Quadruplett liefern. Bedenkt man dabei, daß die Bandenspektren schon in ihrer Struktur solch eine große Mannigfaltigkeit zeigen, so ist auch die Menge verschiedener Typen des Zeeman-Effektes nicht befremdend. Es wird aber noch viele mühsame Arbeit nötig sein, bevor hier auf dem Gebiete der Bandenspektren einigermaßen die Rätsel, welche die Natur uns bietet, gelöst sind. Dabei wird der Zeeman-Effekt aber ein kräftiges Hilfsmittel sein, so daß wir es mit Freude begrüßen, daß er sich in solch einer großen Verschiedenheit zeigt.

Außer den Haloidverbindungen der Erdalkalien hat Dufour noch das Bandenspektrum des SiF_4 untersucht. Auch hier trifft man den positiven und den negativen Zeeman-Effekt an.

Die Ergebnisse, zu welchen Dufour gelangt war, fanden seinerzeit nicht eine allgemeine Anerkennung. Henri Becquerel (2) zum Beispiel hielt es auf Grund seiner frühern gemeinsam mit Deslandres (1) gemachten Experimente für ausgeschlossen, daß die Bandenspektren den Zeeman-Effekt zeigen könnten und führte, indem er die Anwesenheit von Spuren seltener Erden in den von Dufour benutzten Mineralien annahm, die von diesem entdeckten Phänomene auf die von Jean Becquerel (3 u. f.) in den Kristallen dieser seltenen Erden entdeckten magneto-optischen Erscheinungen, wovon unten die Rede sein wird, zurück. Später aber hat H. Becquerel auf Grund veränderter Versuche seine Behauptung zurückgenommen.

Auch fand ein Gedankenaustausch zwischen J. Becquerel und Dufour über einige Punkte der Dufourschen Arbeiten statt. Becquerel (20) meinte, es sei aus seinen Versuchen mit Xenotim hervorgegangen, daß die unvollständige Zirkularpolarisation auch bei Fällen des negativen Zeeman-Effektes auftrete; wogegen Dufour (63) die Meinung verteidigte, daß Becquerel nicht mit genügend feinen Banden gearbeitet habe, um solch einen Effekt mit Gewißheit entdecken zu können. Dufour hatte auch bei dem Yttriumbandenspektrum in der Bandengruppe $\lambda = 5970$ Å.-E., wofür Becquerel den positiven Zeeman-Effekt gefunden hatte, gezeigt, daß die Polarisation unvollständig sei, also wieder eine Bestätigung der von Dufour entdeckten Regel:

Bei dem positiven Zeeman-Effekt ist die Zirkularpolarisation unvollständig.

Den positiven Zeeman-Effekt hat Dufour außer in den Bandenspektren, auch im zweiten Wasserstofflinienspektrum, das dem Molekül des Wasserstoffs zugeschrieben wird, gefunden.

Dufour meint nun, daß der positive Zeeman-Effekt nur in den Molekülspektren vorkommt.

Becquerel fordert die Priorität dieses Gedankens für sich; Dufour zeigt aber, daß er selbst schon vor Becquerel diese Behauptung veröffentlicht hat. Er gibt aber zu, daß Becquerel zuerst mit der Hypothese, daß der positive longitudinale Zeeman-Effekt positiven Elektronen zuzuschreiben sei, eine Erklärung für diese Erscheinungen versucht hat.

Aus später von Dufour (59) gemachten Versuchen geht hervor, daß die von ihm gefundene Regel nicht allgemein gültig ist. Es besteht nur bei wenigen Klassen zusammengesetzter Stoffe eine Beziehung zwischen dem positiven Zeeman-Effekt und unvollständiger Zirkularpolarisation.

Wie Zeeman (87) und Gmelin (73) bei den Linienspektren, so hat Dufour (65) bei den Bandenspektren gezeigt, daß die Zerlegungen nicht immer symmetrisch sind. Die Kanten der Bande D'' des CaF_2 zeigen deutlich eine Dissymmetrie der Lage: die Symmetrielinie ist nach der Seite der größeren Wellenlängen verschoben.

Die folgenden Jahre liefern für den direkten Zeeman-Effekt in Bandenspektren nicht viel neues Beobachtungsmaterial. Zwar gibt Dufour (66) genauere Messungen über die von ihm entdeckten Erscheinungen, aber im großen und ganzen werden nur theoretische Fragen, wovon unten (siehe S. 317 u. f.) die Rede sein wird, diskutiert.

So können im Anfang des Jahres 1913 Deslandres und d'Azambuja (46) noch sagen, es gebe zwei Gruppen von Bandenspektren:

1. Bandenspektren, welche keinen Zeeman-Effekt zeigen (zum Beispiel die Banden des Jods, der Kohlenwasserstoffe, des Cyans usw.).

2. Die von Dufour im Jahre 1908 untersuchten Bandenspektren der Erdalkalihalogeniden, welche eine Ausnahme bilden, indem sie wie oben erwähnt ist, den Zeeman-Effekt wohl zeigen.

Dufours Erklärung, der Zeeman-Effekt trete nur auf, wenn das Gas aus Molekülen mit mehreren Atomen bestehe, indem die Atombandenspektren diesen nicht zeigten, ist zwar einfach, aber nicht stichhaltig. Wie Croze (44) gefunden hat, zeigt die erste Bandengruppe des Stickstoffs wohl einen Zeeman-Effekt, was obiger Erklärung also widerstreitet. Wasserdampf, bei dem man nach dieser Erklärung einen Zeeman-Effekt erwarten sollte, zeigt diesen Effekt in einer ganz

andern Weise als man meinte, einer Weise, welche einigermaßen mit der kurz zuvor von Fortrat (69) in andern Bandenspektren entdeckten Erscheinung übereinstimmt.

Fortrat hatte nämlich gefunden, daß die Linien der zweiten Stickstoffbandengruppe einer Verschiebung unterliegen, welche dem Quadrate der Feldstärke proportional ist. Die Triplette dieser Bande, welche im Magnetfelde diese Verschiebung liefern, ändern sich so, daß bei zunehmenden Feldstärken die beiden äußeren Komponenten sich der Mittelkomponente nähern, während sie diffuser werden; vom Augenblick an, wo sie sich mit der Mittelkomponente vereinigt haben, ändern sie ihre Stelle nicht mehr, aber das ganze Gebilde wird immer feiner. Es tritt also eine Vereinfachung auf. Alle Triplette in der untersuchten Bandengruppe unterliegen derselben Transformation, aber nur die engsten Triplette zeigen die vollständige Vereinfachung. Für die andern ist die Feldstärke nicht genügend, die ganze Transformation zu vollbringen.

Die Triplette in der grünen Kohlenstoffbande verhalten sich auf dieselbe Weise.

Auch die Dublette, welche in mehreren Banden vorkommen, werden auf analoge Weise vereinfacht.

Die beiden Komponenten nähern sich allmählich, während sie immer diffuser werden. Von dem Augenblick an, wo sie einander berühren, trennen sie sich nicht mehr; die resultierende Linie aber wird immer feiner. Diese Vereinfachung der Dublette ist von Fortrat an der grünen Bande des Kohlenstoffs, der violetten Bande der Kohlenwasserstoffe, der violetten Bande des Cyans und den Banden der negativen Gruppe des Stickstoffspektrums studiert worden.

Einige besondere Erscheinungen mögen hier noch näher besprochen werden:

In der Mitte der grünen Kohlenstoffbande fehlt eine Linie, während eine große Menge Linien in der Nähe gestört sind. Sobald das Magnetfeld erregt wird, vereinigen alle diese Linien sich zu drei, von denen eine ungefähr die Stelle der fehlenden Linie einnimmt, aber eine viel zu geringe Intensität hat. Bei noch größerer Intensität des Magnetfeldes würde sie wahrscheinlich normal werden.

Auch die blaue Bande des „Swan"-Spektrums zeigt eine derartige Erscheinung. Die meisten ihrer Linien sind diffus oder vielfach. Das Magnetfeld macht sie alle fein und einfach.

In der zweiten positiven Gruppe des Stickstoffspektrums kommt in der Bande λ 3159 Å.-E. die Linie λ 3141,7 Å.-E. vor, welche zu-

fälligerweise doppelt ist, während alle andern Linien einfach sind. Diese doppelte Linie (Abstand 0,05 Å.-E.) hat eine zu geringe Intensität. Ein kräftiges Magnetfeld bringt diese Linien zusammen und die Intensität der resultierenden Linie wird normal.

Aus allen diesen Beispielen zeigt sich, daß ein kräftiges Magnetfeld regulierend auf ein Bandenspektrum einwirken kann.

Mittlerweile hatten auch Deslandres und seine Mitarbeiter einige Bandenspektren einer genauen Prüfung im Magnetfeld unterworfen. So fanden Deslandres und d'Azambuja (46) in dem ultravioletten Bandenspektrum des Wasserdampfes, daß die Linien, welche die 5 arithmetischen Reihen von Dubletten bilden, alle im Magnetfelde verbreitert werden. Außerdem zeigten von den 10 Serien einfacher Linien 5 eine Verschiebung nach der Seite der kleineren und 5 eine nach der Seite der größeren Wellenlänge. Diese Verschiebungen zeigten keine Polarisation; nach Deslandres' Meinung sind es aber wahrscheinlich gewöhnliche Zeeman-Zerlegungen, deren Komponenten (2 ∥ und 2 ⊥ $\mathfrak{H}$) eine sehr verschiedene Intensität haben. Nur mit stärkeren Hilfsmitteln könnte die Sache geklärt werden.

Um die Frage zu beantworten, ob die beim Wasserdampf entdeckten Erscheinungen allgemeinen Charakters seien, hat Deslandres mit Burson (48) die Bande (λ 3889 Å.-E.) des Leuchtgases untersucht. Bei Feldstärken von 9500, 17000 und 24000 Gauß erzielten sie bei 22 Dubletten, welche die intensive Bande bilden, sehr verschiedene Ergebnisse. Sie unterscheiden:

a) Linien, welche den negativen Zeeman-Effekt zeigen;

b) Linien, welche auf den ersten Anblick einfache Verschiebungen zeigen, wie Deslandres und d'Azambuja (46) sie schon früher im Wasserstoffspektrum gefunden hatten, welche sich aber bei näherer Betrachtung auf Fall a) zurückführen lassen;

c) Linien, welche Vereinfachungen zeigen, die den von Fortrat (69) schon gefundenen analog und bei den 22 Dubletten sehr verschieden sind;

d) Linien, welche andre neue Erscheinungen zeigen.

Scheinbar gehen diese verschiedenen Fälle sehr auseinander; es zeigt sich aber, daß bei allmählicher Änderung der Feldstärke bei mehreren Linien eine Erscheinung in die andere übergeht, und daß im allgemeinen diese verschiedenen Ergebnisse in engem Zusammenhang miteinander stehen.

Wenn man die Ergebnisse genau studiert und die durch die Vereinfachung der Dublette und Triplette verursachten Modifikationen beachtet, so findet man, daß die von Deslandres und seinen Mitarbeitern

in den Bandenspektren gefundene Gesetzmäßigkeit eine ähnliche ist als die, welche man auch in den Linienspektren findet, wo, wie van Lohuizen (75) gezeigt hat, die von Preston aufgestellte Regel allgemein gültig ist, wenn man auch hier die durch die Vereinfachung hervorgebrachten Modifikationen in Betracht zieht.

Deslandres und Burson (48) formulieren diese Gesetzmäßigkeit in folgender Weise:

„Les raies d'une même série arithmétique sont toutes divisées ou déplacées de la même manière, la grandeur des divisions et des déplacements étant seulement variable d'une raie à l'autre."

Auf einen großen Unterschied von den Linienspektren soll aber hingewiesen werden. Bei den Linienspektren hat jedes Glied derselben Serie bei einer bestimmten Feldstärke eine gleich große Zerlegung. Bei den Bandenspektren aber sind die Größen der Zerlegungen und der Verschiebungen bei den verschiedenen Gliedern derselben Serie verschieden. Dies hat zur Folge, daß die Erscheinungen im Magnetfelde bei derselben arithmetischen Reihe oft sehr verschieden sind und es deshalb oft sehr schwer ist, aus der großen Menge solcher Serien, welche einander überdecken, den wahren magnetischen Typus herauszufinden.

Ein Beispiel möge dies erläutern.

Bei den Serien in dem Bandenspektrum des Wasserdampfes, welche von Deslandres und Burson II_1 und II_2 genannt werden, zeigen beide im Magnetfelde ein Quadruplett, bei II_2 jedoch mit viel kleineren Komponentenabständen als bei II_1. Beide Reihen verhalten sich im Magnetfelde dissymmetrisch. Am Kopfe der Serie II_1 ist bei transversaler Beobachtung sowohl von den senkrechten als von den parallelen Komponenten die rote intensiver als die violette. Verfolgt man, beim Kopfe anfangend, die Serie, so nimmt der Intensitätsunterschied zu, so daß schließlich die violette Komponente ganz verschwindet.

Bei II_2 ist die Sache genau umgekehrt. Dadurch wird deutlich, daß bei kurzer Belichtungsdauer nur die intensiveren Komponenten und nur ein Dublett statt eines Quadrupletts sichtbar wird.

Man kann jetzt auch die von Fortrat (69) entdeckte Vereinfachung erklären.

Bei genügend geringem Abstande der Dublette von II_1 und II_2 bekommt man im Magnetfelde eine Art elementares, aber umgekehrtes Triplett mit zwei Komponenten $\parallel \mathfrak{H}$ und einer Komponente $\perp \mathfrak{H}$. Ist das ursprüngliche Dublett noch enger, so sind die Komponenten $\parallel \mathfrak{H}$

nicht mehr wahrnehmbar und man bekommt eine breite Mittellinie ohne Polarisation oder mit sehr unvollständiger Polarisation.

Bei sehr geringen Feldstärken (3000 Gauß) haben Deslandres und Burson (48) neue und unerwartete Ergebnisse erzielt. Am Kopfe der Serien sind die Dublette breiter als bei $\mathfrak{H} = 0$. Bei den Dubletten des Schwanzes sind diese Verbreiterungen sehr schön zu beobachten. Dublette, welche also bei größeren Feldstärken verengt werden, zeigen bei sehr kleinen Intensitäten des Magnetfeldes eine Verbreiterung.

Anfangs dachte man an ein dissymmetrisches Intensitätsverhältnis im Gegensatz zu demjenigen, welches bei größeren Feldstärken die Verengerung der Dublette bewirkt; daß also die äußersten Komponenten des Dubletts die intensivsten sein sollten. Die Verbreiterung der Dublette bleibt aber bei den geringsten Feldstärken bestehen, während ein homogenes Licht den Abstand zwischen den Komponenten ausfüllt, so daß die oben gegebene Erklärung nicht genügt.

Aus dem vorigen geht hervor, daß die Erscheinungen, welche die Bandenspektren im Magnetfelde zeigen, sehr verwickelt sind. Um eine befriedigende Erklärung zu finden, suchte man mit großem Fleiß das Beobachtungsmaterial zu erweitern, wovon die folgenden Arbeiten Deslandres' und seiner Mitarbeiter (47), (49) sowie Fortrats (70), (71) zeugen:

Die Untersuchungen, die Deslandres und d'Azambuja (47) bei den Banden (λ 4059,5 Å.-E. und λ 4998,5 Å.-E.) des Stickstoffs anstellten, haben das von Deslandres und Burson entdeckte Gesetz (siehe S. 304) bestätigt. In diesem Gesetz läßt sich auch die von Fortrat entdeckte Vereinfachung der Dublette und Triplette unterbringen. Es bleibt aber die Frage zu beantworten, ob die resultierende Linie, welche in ziemlich schwachen Feldern einigermaßen diffus ist, bei stärkern Feldern entweder unempfindlich bleibt oder von neuem zerlegt wird. Deslandres und d'Azambuja meinen, daß ein großer Unterschied bestehe zwischen der von Fortrat gefundenen Erscheinung und der von Paschen und Back (77) bei den Linienspektren beobachteten Vereinfachung.

Zur Lösung dieser verschiedenen Fragen sind starke Magnetfelder notwendig. Das von Deslandres und d'Azambuja benutzte Feld hatte eine Intensität von 33000 Gauß. In diesem Felde gelang es ihnen, sehr geringe magnetische Änderungen zu konstatieren. Man kann in der untersuchten Bande 6 arithmetische Serien unterscheiden, welche sich je drei und drei als Triplette zusammenfassen lassen. Das

größere Triplett wird mit a, b, c, das kleinere mit α, β, γ bezeichnet. Alle diese sechs Serien zeigen im starken Magnetfelde Verschiebungen, jedoch mit großem Unterschiede. Die langwelligere Komponente jedes Tripletts (a und α) wird nach der violetten Seite hin verschoben, die andern (b und β, c und γ) nach der roten Seite. Da die Verschiebungen und Zerlegungen sehr gering sind, so werden sie in starker Vergrößerung in hinzugefügten Zeichnungen dargestellt.

Vergleicht man sie aber mit den Zerlegungen der Linienspektren im selben Magnetfelde (die Zerlegung einer Eisenlinie, welche $^3/_2$ normal st, wird angegeben), so ist sofort deutlich, warum man früher vergebens bei den Bandenspektren nach dem Zeeman-Effekt gesucht hat. Die modernen starken Magnetfelder haben es möglich gemacht, diese kleinen Effekte aufzufinden.

Auch mit Burson hat Deslandres (49) die Untersuchungen über den Zeeman-Effekt in Bandenspektren mit starken Magnetfeldern fortgesetzt. Auch hier wurden die früher entdeckten Gesetzmäßigkeiten bestätigt, obgleich die Zerlegungen in den meisten Fällen viel komplizierter waren, als bei den früher gefundenen. Auch haben Deslandres und Burson die von Fortrat entdeckte Vereinfachung der Dublette in vielen Fällen beobachtet.

Inzwischen hatte auch Fortrat (70), (71), (72) seine Beobachtungen in sehr starken Magnetfeldern noch näher präzisiert und gelangte dabei zu quantitativen Ergebnissen. Er betrachtet nicht die Verschiebung jeder besonderen Linie als charakteristisch, sondern die Vereinfachung des Dubletts oder Tripletts im ganzen. Die Verengerung findet um so langsamer statt, je enger das Dublett schon ist. Man kann aber durch die Größe

$$\frac{n\,dn}{\mathfrak{H}^2}$$

die Empfindlichkeit des Gebildes charakterisieren. Hierin ist n die Breite des Dubletts oder Tripletts, dn die Verengerung im Felde von der Intensität $\mathfrak{H}$. Es zeigt sich aus den Beobachtungen, daß die Größe $\frac{n\,dn}{\mathfrak{H}^2}$ für dasselbe Dublett (Triplett) konstant bleibt, so lange die Breite noch größer bleibt als $^1/_3$ der ursprünglichen Breite, oder so lange

$$dn < {}^2/_3\, n.$$

Durch die Einführung dieser Empfindlichkeit und das genauere Studium dieser Größe in den verschiedenen Bandenspektren hat Fortrat sehr interessante Resultate erzielt.

Zum besseren Verständnis dieser Ergebnisse muß man die arithmetischen Reihen in regelmäßige und unregelmäßige einteilen. Bekanntlich sind die von Deslandres gegebenen Gesetze über die Aufeinanderfolge der Linien derselben Serie nur annähernd richtig. Gewöhnlich findet man Teile, wo die Variation der Breite der aufeinander folgenden Dublette und Triplette eine regelmäßige ist, während in andern Teilen diese Regelmäßigkeit der Variation viel zu wünschen übrig läßt.

In den regelmäßigen Teilen (wie wir sie der Kürze halber nennen werden) der Stickstoffbanden findet Fortrat, daß alle Triplette, gleichviel welcher Bande sie angehören und welche auch die ursprüngliche Breite ist, alle dieselbe Empfindlichkeit haben.

Auch für die Triplette der grünen Bande des Kohlenstoffspektrums ist die Empfindlichkeit gleich groß.

Zu demselben Ergebnis gelangte er bei der regelmäßigen Dublettserie der Bande λ 4216 Å.-E. des Cyans.

Aus seinen Beobachtungen zog Fortrat eine Schlußfolgerung, die er in dem folgenden Gesetz ausdrückte:

In einer regelmäßigen Dublett- oder Triplettserie haben alle Dublette oder Triplette eine gleich große Empfindlichkeit.

Außerdem zeigt sich noch die merkwürdige Tatsache, daß nicht nur die Triplette derselben Serie, sondern auch die aller Banden der zweiten Stickstoffgruppe und sogar alle Triplette im Kohlenstoffspektrum eine gleich große Empfindlichkeit zeigen.

In den unregelmäßigen Teilen verschiedener Banden kommt es vor, daß einige Dublette oder Triplette eine anormale Breite haben. Fortrat hat nun entdeckt, daß das Dublett oder Triplett, falls die Breite ungewöhnlich groß ist, auch eine ungewöhnlich große Empfindlichkeit zeigt. Enge Dublette (bzw. Triplette) zeigen dagegen eine geringe Empfindlichkeit.

Die Folge dieser Eigentümlichkeit ist also, daß die zu große Breite durch den Einfluß des Magnetfeldes zu einer normalen Breite reduziert wird. Dasselbe ist auch mit den zu engen Gebilden der Fall.

Das allgemeine Ergebnis, wozu Fortrat gelangt ist, kann man in folgender Weise ausdrücken:

Das Magnetfeld bewirkt nicht nur eine Vereinfachung, sondern gleichzeitig auch eine Regulierung der die Banden bildenden Dublette oder Triplette.

In noch andrer Weise, als oben erwähnt wurde, zeigt sich der

Zeeman-Effekt in diesen Bandenspektren. So hat Fortrat beobachtet, daß nach dem Einschalten des Feldes dissymmetrische Verdoppelungen entstehen. Die so gebildeten Dublette unterscheiden sich aber von den natürlichen, aus denen sie entstehen können. Die Komponenten eines solchen natürlichen Dubletts verhalten sich dann beim Wachsen des Magnetfeldes verschieden. Die violette erbleicht.

In einem Fall (bei λ 3147 Å.-E. des Stickstoffs) hat Fortrat solch eine Komponente verfolgen können, bis sie ganz verschwunden war. Die andre Komponente aber bekommt die totale Intensität und bleibt als feine Linie zurück.

Aus all diesen Untersuchungen, sowohl denen aus Meudon von Deslandres c. s. als denen, welche Fortrat angestellt hat, zeigt sich deutlich, welch eine große Mannigfaltigkeit von Formen der Zeeman-Effekt in diesen Bandenspektren hat, während man früher glaubte, daß die Bandenspektren keinen Zeeman-Effekt zeigten. Jedoch bleibt der große Unterschied zwischen Bandenspektren und Linienspektren im Magnetfelde bestehen.

Wenn man zusammenfassen will, was jetzt über den direkten Zeeman-Effekt in Bandenspektren bekannt ist, kann man folgendes sagen:

Die Effekte sind klein im Vergleich zu den Effekten der Linienspektren. Starke Magnetfelder machen jedoch den Effekt sichtbar, indem sie neben der gewöhnlichen Zerlegung eine Vereinfachung und Regulierung bewirken. Die Linien der Banden, welche sich schwer klassifizieren lassen, verschieben sich oder verschwinden. Die mehrfachen Linien werden einfach durch Verengerung der Komponenten oder dadurch, daß allmählich eine von ihnen verschwindet. In Zukunft wird man vielleicht in diesen verschiedenen Formen des Zeeman-Effektes eine Grundlage für eine gute Klassifizierung der Bandenspektren finden können, ebenso wie der Zeeman-Effekt in den Linienspektren dafür schon solche wichtigen Dienste geleistet hat.

Auch dem Theoretiker bieten diese verschiedenen Formen Anhaltspunkte zu Theorien über die Systeme, welche diese Effekte zu erklären vermögen. Auf die theoretische Seite der Frage, welche ich bis jetzt außer Betracht gelassen habe, komme ich später zurück. Es ist aber besser, zuerst auch den experimentellen Teil des inversen Effektes zu behandeln.

Der inverse Zeeman-Effekt in Bandenspektren.

Wie oben erwähnt wurde, ist der inverse Effekt zuerst von Righi (79) (80) und Cotton (39) an einigen Linien der Banden des Stickstoff-

dioxyds nachgewiesen worden. Die meisten Linien zeigten sich dem Magnetfeld gegenüber unempfindlich. Nur an einigen Linien ließ sich ein Zeeman-Effekt beobachten. Man darf aber nicht vergessen, daß die zu jener Zeit benutzten Magnetfelder ziemlich geringe Intensität hatten.

Die wichtigsten Ergebnisse des inversen Zeeman-Effektes haben die Absorptionsspektren der festen Körper geliefert und mit diesen werden wir uns denn auch hauptsächlich beschäftigen.

Es ist Jean Becquerel gewesen, der auf diesem Gebiete die grundlegenden Versuche gemacht hat und unsre Kenntnis in dieser Richtung bedeutend erweitert hat. In einer großen Menge Publikationen (3) bis (33) hat er die Ergebnisse, sowohl auf theoretischem als auf experimentellem Gebiete, niedergelegt.

Anderseits sind hier die schönen Arbeiten von Du Bois und Elias (34) (35) (36) zu nennen.

All diese Forscher nehmen optisch aktive Körper als Gegenstände ihrer Untersuchungen. Becquerel macht die meisten seiner Experimente mit Xenotim $\{(Yt \cdot Cl)_3 (PO_4)_2\}$, Tysonit $\{(Ce\,La\,Di)F_3\}$ und dergleichen Kristallen, welche seltene Erden enthalten. Diese Kristalle haben in ihrem Absorptionsspektrum ziemlich feine Banden und eignen sich darum gut für eine genauere Prüfung. Es rühren beim Xenotim die Banden hauptsächlich vom Erbium, beim Tysonit vom Didym her. Weil diese Kristalle optisch einachsig sind, hat man ordentliche und außerordentliche Spektren zu unterscheiden, welche den Schwingungen senkrecht bzw. parallel zur optischen Achse entsprechen.

Zum bessern Verständnis der verschiedenen Fälle, welche hierbei auftreten können, wollen wir diese in eine Tabelle zusammenbringen.

Im folgenden sei:

$\mathfrak{H}$ = der Vektor des magnetischen Feldes,

$\mathfrak{E}$ = der elektrische (Schwingungs-)Vektor,

$\mathfrak{L}$ = die Richtung der Lichtstrahlen,

$\mathfrak{O}$ = die Richtung der optischen Achse,

$x\ y\ z$ stellen drei in bezug aufeinander senkrechte Richtungen vor.

Nimmt man $\mathfrak{H}$ immer in der x-Richtung, so können folgende Fälle vorkommen (siehe folgende Seite).

In dieser Tabelle sind alle Fälle dargestellt, welche bei einem einachsigen Kristalle vorkommen können. Wenn man bei unveränderlichem x das y und das z miteinander vertauscht, so bleibt jeder Fall unverändert. Eine zyklische Verschiebung von x, y und z ruft immer dieselben Fälle hervor. $\mathfrak{L}$ und $\mathfrak{E}$ haben selbstverständlich immer verschiedene Richtung. Sind die Richtungen von $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{L}$ die-

Nr.	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{L}$	$\mathfrak{O}$	$\mathfrak{E}$	Beobachtungsweise	Spektrum
I	x	x	x	(y,z)	Longitudinal	Ordentlich
II	x	x	y	y	„	Außerordentl.
III	x	x	y	z	„	Ordentlich
IV	x	y	x	x	Transversal	Außerordentl.
V	x	y	x	z	„	Ordentlich
VI	x	y	y	x	„	„
VII	x	y	y	z	„	„
VIII	x	y	z	x	„	„
IX	x	y	z	z	„	Außerordentl.

selben, so bekommt man den longitudinalen Zeeman-Effekt, in den anderen Fällen den transversalen Effekt. Haben $\mathfrak{O}$ und $\mathfrak{E}$ dieselbe Richtung, so hat man mit dem außerordentlichen Spektrum zu tun.

Eine kurze Besprechung dieser neun Fälle möge hier folgen.

I. In diesem Falle, wo Lichtstrahl und optische Achse zusammenfallen, verschwindet die Doppelbrechung, und man kann also den Zeeman-Effekt in derselben Ausstattung erwarten, wie man ihn bei isotropen Körpern beobachtet. Becquerel fand auch, daß dies der Fall ist. Bei der Analyse des Lichtes mit einer Viertelwellenlängenplatte und einem Kalkspatrhomboëder ergab sich aber, daß die Banden eines und desselben Bildes, welche doch Schwingungen mit gleichem Drehungssinn entsprechen, nicht alle in derselben Richtung verschoben wurden. Neben dem gewöhnlichen negativen Zeeman-Effekt tritt also auch der positive Effekt auf, wie wir schon früher bei den Versuchen Dufours gesehen haben.

II und III bekommt man bei longitudinaler Beobachtung, wenn die optische Achse senkrecht zum Magnetfelde gerichtet ist. Beide Spektren zeigen im Magnetfelde dissymmetrische Modifikationen, welche dem Dichroismus des Kristalles zuzuschreiben sind.

IV und V sind sehr verschieden. Bei transversaler Beobachtung mit der optischen Achse parallel zum Magnetfelde, gibt das ordentliche Spektrum (V) symmetrische Verbreiterungen, während das außerordentliche Spektrum (IV) allerlei Formen von Dissymmetrie liefert, wie zum Beispiel: dissymmetrische Verbreiterungen und Verdoppelungen, Verschiebung des Absorptionsmaximums nach einer Seite, Intensitätsabnahme ohne Verschiebung. Merkwürdig ist dabei, daß der Sinn dieser Dissymmetrie vom Richtungssinn des Feldes unabhängig ist. Bei V können wir noch darauf hinweisen, daß der Zeeman-Effekt in vielen Banden des Xenotims viel größer ist, als dies gewöhnlich bei Gasen und Dämpfen der Fall ist. So hat Becquerel zum Beispiel in einem Felde von 28650 Gauß bei den Xenotimbanden: 6422,7 Å.-E., 6434,5 Å.-E., 5221,5 Å.-E. Zerlegungen von 9,4 Å.-E., 8,1 Å.-E., 6,2 Å.-E. beobachtet.

Unter allen Banden des Xenotims kommt eine Ausnahme vor: Bande 6571,6 Å.-E. gibt nämlich unabhängig vom Richtungssinn des Feldes immer eine Verschiebung nach der roten Seite.

VI und VII erscheinen bei transversaler Beobachtung, wenn das Lichtstrahlenbündel parallel zur optischen Achse eintritt. Die Doppelbrechung verschwindet also und man bekommt nur ordentliche Spektren. Jedoch treten hier nicht dieselben Erscheinungen auf, welche man erwarten dürfte. Es macht einen großen Unterschied, ob $\mathfrak{E}$ parallel oder senkrecht zum $\mathfrak{H}$ steht. In letzterem Falle (VII) sind die Schwingungen genau auf dieselbe Weise in bezug auf das Feld orientiert wie im Falle V und man sollte also symmetrische Zerlegungen erwarten. Becquerel fand aber, daß die Banden sich bei dieser Orientierung des Kristalls durchaus anders verhalten.

VII zeigt im allgemeinen dissymmetrische Veränderungen, welche keinerlei Beziehung zu den symmetrischen Veränderungen von V aufweisen. Auch VI zeigt alle Arten symmetrischer und dissymmetrischer Modifikationen, wobei die Entfernungen zwischen den Komponenten mehrerer Dublette oft beträchtlich sind.

Bei dieser Orientierung (VI und VII) verhält sich der Kristall ohne Magnetfeld optisch isotrop. Anisotropie tritt auf, sobald das Magnetfeld erregt wird. Diese magnetische Doppelbrechung kann hier mit der von Voigt und Wiechert für Natriumdampf ausgearbeiteten Methode gefunden werden.

Ebenso finden im Dichroismus die dissymmetrischen Modifikationen, welche bei VIII und IX auftreten, eine Erklärung. VIII verhält sich

genau wie VI, während das außerordentliche Spektrum (IX) im Magnetfelde sich genau so verhält wie das ordentliche Spektrum VII.

Außer der magnetischen Doppelbrechung steht noch ein andres Phänomen in enger Beziehung mit dem Zeeman-Effekt, nämlich die magnetische Drehung der Polarisationsebene. Bekanntlich fordert die Theorie (Voigt) (81), daß bei Banden, die einen negativen Zeeman-Effekt aufweisen, an der Außenseite eine positive, an der Innenseite eine negative Drehung der Polarisationsebene auftritt. Daß letzteres zutrifft, hat Zeeman (86) schon im Jahre 1902 gefunden.

Becquerel gelangte zu demselben Ergebnis bei den Kristallen. Außerdem hat er die Ergänzung konstatiert, daß nämlich bei Banden mit positivem Zeeman-Effekt die Drehung der Polarisationsebene der obengenannten entgegengesetzt ist. Der Sinn der anomalen Dispersion ist vom Zeichen des Effektes unabhängig.

Der Einfluß der Temperatur auf den Zeeman-Effekt und die verwandten magneto-optischen Erscheinungen in Kristallen ist von Becquerel gemeinschaftlich mit Kamerlingh Onnes (22) im Leidener Laboratorium geprüft worden. Es zeigte sich, daß bei Temperaturerniedrigung die Banden im allgemeinen feiner werden und infolgedessen genauere Messungen zulassen. Oft werden Banden in mehrere Banden aufgelöst, welche alle ihren eignen positiven oder negativen Zeeman-Effekt zeigen. Bei gleicher Feldintensität ist aber die Differenz der Schwingungszahlen der Komponenten von der Temperatur unabhängig. Daraus läßt sich sogleich folgern, daß die Veränderungen in der Frequenz der schwingenden Teilchen, welche vom Magnetfelde herrühren, von der Wärmebewegung, von der Intensität und der Breite der Banden und von den paramagnetischen Eigenschaften des Kristalls unabhängig sind. Die paramagnetische Suszeptibilität ist dagegen eine von der Temperatur abhängige Größe.

Im Gegensatz zu Dufour (siehe Seite 300) fanden sie, daß partielle Polarisation bei Banden mit positivem Zeeman-Effekt nur ausnahmsweise vorkommt. Die meisten positiven Banden zeigten vollständige Polarisation, so daß man daraus schließen kann, daß für Banden mit positivem Zeeman-Effekt die unvollständige Polarisation kein zuverlässiges Kennzeichen ist.

Merkwürdig ist auch die Intensitätsdissymmetrie, welche beide Forscher zwischen den Komponenten mit rechter und linker Zirkularpolarisation finden. Die Komponente an der Seite der größern Frequenzen wird intensiver auf Kosten der andern.

Die obengenannten Ergebnisse bezüglich der magnetischen Rotationsdispersion bestätigten sich bei allen Temperaturen.

An den Banden des $Nd_2(SO_4)_3$ und $Pr_2(SO_4)_3$ haben Becquerel und Kamerlingh Onnes bei 20° und 14° abs. noch eine sehr merkwürdige Erscheinung beobachtet, welche den Theoretikern völlig neue Probleme vorlegt:

Nennt man die drei Hauptrichtungen im Kristalle I, II und III, so gelangt man zu den folgenden Ergebnissen:

Setzt man I $\parallel \mathfrak{H}$, also II und III $\perp \mathfrak{H}$, so geben die Schwingungen in den Richtungen II und III jede im Magnetfelde ein Dublett. Diese beiden Dublette haben, in Übereinstimmung mit der Theorie, denselben Komponentenabstand, jedoch mit verschiedener Intensität.

Setzt man jetzt II $\parallel \mathfrak{H}$, so bekommt man eine Erscheinung, die man gar nicht erwartet hätte. Die Schwingungen in den Richtungen I und III geben jede wieder ein Dublett, dessen Komponentenabstände untereinander wieder gleich sind; dieser Abstand ist aber verschieden von dem oben gefundenen. Die Schwingungen in der Richtung III veranlassen die Bildung zweier verschiedenen Dublette, je nachdem sie sich mit Richtung I oder Richtung II in derselben Ebene senkrecht zu den Kraftlinien befinden.

Setzt man III $\parallel \mathfrak{H}$, so geben I und II wieder Dublette, die einander gleich [1]), jedoch von den Dubletten (II, III) und (I, III) verschieden sind.

Man bekommt also für jede Hauptrichtung zwei verschiedene Dublette, je nachdem die eine oder die andre der beiden übrigen Hauptrichtungen mit der ersten in derselben Ebene senkrecht zu den Kraftlinien liegt.

Über die theoretischen Betrachtungen, zu welchen diese Experimente Anlaß geben, werden wir später sprechen. Jetzt wollen wir zuerst über die andern experimentellen Arbeiten berichten.

Ungefähr in derselben Zeit, als Becquerel die Absorptionsspektren der Verbindungen einiger seltenen Erden auf ihr magneto-optisches Verhalten prüfte, haben du Bois und Elias (34) (35) (36) die Absorptions- und Fluoreszenzbandenspektren verschiedener andern festen Körper und Lösungen derselben bei verschiedenen Temperaturen im Magnetfelde untersucht. Die Veränderungen dieser Spektren nur durch den Einfluß der Temperatur, also ohne Magnetfeld, werden wir außer Betracht lassen.

---

1) Die Intensitäten sind verschieden, nur die Abstände sind gleich groß.

Du Bois und Elias haben die Verbindungen der Elemente der paramagnetischen Serien einer Prüfung unterworfen. Diese Serien sind:

I *O.*
III *Sc*(?) *Ti*, *V*, *Cr*, *Mn*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu*.
V *La*(?) *Ce*, *Pr*, *Nd*, *Sa*, *Eu*, *Gd*, *Tb*, *Dp*, *Er*.
VII *Ra*(?), *Th*(?), *U*.

Die dazwischen liegenden geradzahligen Serien haben einen weniger paramagnetischen Charakter. Eine große Menge Kristalle aus Verbindungen der Elemente dieser paramagnetischen Reihen wurden von den Forschern bei Temperaturen bis —190° C im Magnetfelde untersucht. Wir nennen davon zum Beispiel:

$CrK(SO_4)_2 \cdot 12aq$; $Cr_2K_6(C_3O_4)_6 \cdot 6aq$;
$Cr_2K_2(C_2O_4)_4 \cdot xaq$; $Cr_2K_6(C_3H_2O_4)_6 \cdot 6aq$;
$Be_3Al_2(SiO_3)_6$ (natürlicher Smaragd);
Rubin (eine verdünnte feste Lösung von Cr_2O_3 in Al_2O_3);
$Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8aq$; $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8aq$; $Nd(NO_3)_3 \cdot 6aq$;
$2Nd(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24aq$; Bastnäsit;
$2Nd(NO_3)_3 \cdot 3Mn(NO_3)_2 \cdot 24aq$; Hussakit;
$2Nd(NO_3)_3 \cdot 3Ni(NO_3)_2 \cdot 24aq$; $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8aq$;
$(ErY)_2(SO_4)_3$; $Er(NO_3)_3 \cdot 6aq$; $2Er(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24aq$;
$UO_2K_2(SO_4)_2 \cdot 2aq$; $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6aq$.

Diese Zusammenstellung mag genügen um ein Bild zu geben von der ausführlichen Weise, in welcher du Bois und Elias die Aufspürung des Zeeman-Effektes in diesen Absorptions- und Fluoreszenzbandenspektren vorgenommen haben.

Dieser Effekt kommt in einer großen Menge verschiedener Formen zur Geltung.

Du Bois und Elias unterscheiden die folgenden Haupttypen:

a) Verwässerung, a') Verschärfung,
b) Schwächung, b') Verstärkung,
c) Auflösung, c') Entstehung,
d) Verbreiterung, d') Verengerung,
e) Aufhellung in der Mitte, e') Bildung eines dunklen Kerns.
f) Verschiebung (vorwiegend nach Violett),
g) Abstoßung von Komponenten nach Rot oder Violett,
h) Dublett (symmetrisch oder dissymmetrisch),
i) Triplett (meist dissymmetrisch, selten ganz symmetrisch),
k) Quadruplett (meist dissymmetrisch, nur ausnahmsweise symmetrisch),
l) Sextuplett, nur in einem Falle beobachtet.

Die benutzte Feldstärke betrug 40000 bis 42000 Gauß.

Alle gewonnenen Resultate hier zu besprechen, würde viel zu weit führen; dafür verweise ich auf die Originalabhandlungen. Um aber doch eine Idee von den erzielten Ergebnissen zu geben, will ich eine der Untersuchungen etwas ausführlicher besprechen, nämlich die des Rubins.

Du Bois und Elias benutzten den künstlichen Rubin, weil dieser sich physisch in keiner Hinsicht vom natürlichen Kristall unterscheidet und sich weit besser in größeren Parallelepipeden schleifen läßt. Dieser künstliche Rubin ist deutlich dichroitisch, purpurn in der Richtung der optischen Achse und ziegelrot in den außerordentlichen Strahlen. Besonders treten sowohl im Absorptions- als im Fluoreszenzspektrum die beiden blauen Banden B_2 und B_1 und die zwei roten R_2 und R_1 hervor. Im ordentlichen Hauptabsorptionsspektrum sind die beiden letzten Banden bei 18^0 C

R_2 von 6924 bis 6926 Å.-E. und

R_1 von 6938 bis 6941 Å.-E.

Bei Abkühlung bis — 190^0 C ziehen diese Banden sich zusammen zu je einer starken Linie: $R_2 = 6918$ Å.-E.; $R_1 = 6932$ Å.-E.

Diese Verengerung kommt dem Studium des Zeeman-Effektes zugute, so daß bei diesen tiefen Temperaturen du Bois und Elias schöne Ergebnisse erzielt haben.

Die Tabelle auf Seite 310 kann hier wieder benutzt werden.

I liefert Triplette mit vollkommener positiver Zirkularpolarisation. Die mittlere Linie ist weder zirkular noch linear polarisiert. Man könnte denken, daß man hier mit einem unvollständig aufgelösten Quadruplett zu tun hätte.

II und III liefern Quadruplette.

IV liefert verwaschene Dublette mit senkrechter Linearpolarisation.

V liefert Triplette mit horizontaler Linearpolarisation.

VI, VII, VIII und IX liefern alle Quadruplette.

Man kann also sagen, daß R_2 und R_1 sowohl longitudinal als transversal in ein Triplett oder ein Quadruplett zerlegt werden, je nachdem die optische Achse parallel oder senkrecht zur Feldrichtung steht.

Was die Größe der Aufspaltung anbelangt, läßt sich folgendes sagen:

In erster Annäherung ist die Gesamtaufspaltung der Feldstärke proportional. Im Falle VIII wurde bei —180^0 C und 50000 Gauß eine Gesamtaufspaltung von 6,7 Å.-E. für R_2 und 7,0 Å.-E. für R_1 gemessen.

Im Gegensatz zu der von Becquerel gefundenen Regel, daß der Zeeman-Effekt von der Temperatur unabhängig sei, fanden du Bois und Elias, daß der Zeeman-Effekt bei Erwärmung abnimmt.

Die Mittelkomponenten der Quadruplette sind alle einige Zehntel von Å.-E. nach dem Violett verschoben, eine ähnliche Erscheinung wie die, welche Zeeman (87) zuerst an den Tripletten 5770 und 5791 des Quecksilbers beobachtet hat.

Die Fluoreszenzspektren zeigen im allgemeinen denselben Habitus wie die korrespondierenden Absorptionsspektren. Nur einen Unterschied des Polarisationszustandes konnten du Bois und Elias beobachten: die Zirkularpolarisation war bei den Fluoreszenzspektren unvollständig, während die Absorptionsspektren vollständige Zirkularpolarisation zeigten. Dieses Ergebnis wurde später von Becquerel (32) (33) bestritten.

Dieser Forscher findet auch bei den Fluoreszenzbanden eine vollständige Zirkularpolarisation. Auch bekämpft er auf Grund eigener Experimente du Bois und Elias, welche die Abhängigkeit des Zeeman-Effektes von der Temperatur bewiesen haben wollen.

Obiges mag dem Leser einen Eindruck davon geben, welch eine reiche Fülle von Ergebnissen auf dem Gebiete des inversen Zeeman-Effektes in Bandenspektren erzielt worden sind.

Zum Schlusse wollen wir nun noch über theoretische Fragen berichten, zu welchen die besprochenen experimentellen Arbeiten Anlaß gegeben haben.

Theoretische Betrachtungen, anläßlich der in Bandenspektren beobachteten Zeeman-Effekte.

Die verschiedenen Experimente und Ergebnisse, welche im vorangegangenen Teil dieses Berichtes behandelt worden sind, haben, ebenso wie das beim Zeeman-Effekt in den Linienspektren der Fall gewesen ist, viele theoretische Überlegungen hervorgerufen.

Fast gleichzeitig haben Becquerel (5), (11), (13) und Voigt (81) (82) durch eine Verallgemeinerung der Voigtschen Theorie des Zeeman-Effektes eine Theorie ausgearbeitet, welche für mehrere der von Becquerel erzielten Ergebnisse eine befriedigende Erklärung gibt. Dabei mußten sie die Anisotropie des Kristalls und die endliche Breite der Absorptionsbanden in Betracht ziehen. Eine Behandlung der mathematischen Entwickelungen wäre hier nicht am Platze. Der Leser kann diese leicht in den Originalabhandlungen von Voigt und Becquerel selber finden.

Doch möchte ich hier einige theoretische Folgerungen noch besprechen, welche sich ohne eingehende mathematische Betrachtungen darstellen lassen.

An erster Stelle in bezug auf den positiven Zeeman-Effekt.

Die Entdeckung dieses Effektes im Spektrum des Xenotims veranlaßt Becquerel zur Aufstellung einiger Erklärungsmöglichkeiten:

1. Man könnte voraussetzen, daß im Innern gewisser Atomgebiete das Magnetfeld sehr verschiedene Werte annehmen, ja sogar seine Richtung ändern könnte. Man würde damit nicht nur das Auftreten des positiven Zeeman-Effektes, sondern auch die großen Aufspaltungen im Xenotimspektrum erklären können. Jedoch müßte dann nach einer einfachen Berechnung, der man den Wert $1{,}86 \times 10^7$ für $\frac{e}{m}$ zugrunde legt, dieses innere Magnetfeld zwischen $+$ 200000 Gauß und $-$ 200000 Gauß variieren können, während das äußere Magnetfeld nur 25000 Gauß beträgt. Diese Konsequenz kommt ihm unwahrscheinlich vor.

2. Eine andre Hypothese ist seiner Ansicht nach weit wahrscheinlicher: Es gäbe sowohl positive als negative Elektronen mit verschiedenen Werten für e/m. Dieser Wert von e/m müßte für Xenotim bis $1{,}6 \times 10^8$ steigen, um die beobachteten Aufspaltungen erklären zu können. Bei dieser Hypothese werden also nicht nur positive Elektronen eingeführt, sondern auch negative, welche von den gewöhnlichen negativen Elektronen bedeutend abweichen.

Becquerel versucht auf allerlei Weise diese Hypothese der positiven Elektronen zu stützen:

Zunächst durch die Ergebnisse seiner gemeinschaftlich mit Kamerlingh Onnes gemachten Versuche, wovon wir (Seite 312) die wichtigsten besprochen haben. Insbesondere die Unabhängigkeit der Frequenzänderungen von der Temperatur betrachtet er als eine wichtige Stütze seiner Hypothese. Wenn man nämlich die Hypothese nicht annimmt, so muß man voraussetzen, daß die Banden mit positivem Zeeman-Effekt von negativen Elektronen herrühren, welche in einem dem äußern Felde entgegengesetzten Felde schwingen. Mit sehr komplizierten und sich auf keine experimentellen Basis stützenden Hypothesen könnte man dies vielleicht erklären, aber es wird fast unmöglich sein, diese Hypothesen so zu gestalten, daß das Feld völlig unabhängig von der Temperatur wird.

Um seine Hypothese der positiven Elektronen noch besser zu begründen, macht Becquerel (19) ein Experiment, wobei er ein Kathoden

strahlenbündel einem Bündel von Kanalstrahlen superponiert. Er bekommt dann ein drittes Bündel, dessen Eigenschaften er prüft. Die Ergebnisse sind identisch mit denjenigen, welche man bei einem Bündel positiver Teilchen, wofür e/m von derselben Größenordnung als für die gewöhnlichen Elektronen ist, erwarten könnte. Deshalb schreibt er dieses Bündel positiven Elektronen zu.

Diese experimentelle Basis für die Hypothese der positiven Elektronen zeigt sich aber nicht unanfechtbar. Dufour (64), der, wie wir wissen, auch positive Zeeman-Effekte entdeckt hat, hat das Experiment Becquerels wiederholt und auch das positive Bündel gefunden. Dann aber macht er gewisse Veränderungen, um die Natur der Teilchen noch näher bestimmen zu können und findet, daß das ablenkbare positive Bündel, das Becquerel positiven Elektronen zuschreibt, nur eine sekundäre Strahlung ist, die von positiven Ionen herrührt, welche von Kathodenstrahlen an der Stelle, wo diese die Glaswand treffen, im Gase produziert werden.

Dufour zieht daraus die Folgerung, daß noch keine Experimente gemacht worden sind, durch die auf direkte Weise das Bestehen freier positiver Elektronen erwiesen ist.

Über diese positiven Elektronen entwickelt sich ein Meinungsaustausch, woran sich auch Cotton (40) (41) beteiligt. Dieser ist der Meinung, daß es in beiden Richtungen Schwierigkeiten gibt, sei es, daß man positive Elektronen annimmt oder daß man voraussetzt, daß das Feld, welches in Wirklichkeit auf die negativen Elektronen einwirkt, dem Felde des Elektromagneten entgegengesetzt ist. Cotton selber schlägt eine Erklärungsmöglichkeit vor, wobei man nicht nur den positiven Zeeman-Effekt, sondern auch die für die Einwirkung des Magnetfeldes unempfindlichen Banden und Linien ohne Einführung neuer Elektronenarten erklären kann. Er stellt sich auf den von Ritz eingenommenen Standpunkt, auf dessen Theorie ich hier natürlich nicht näher einzugehen brauche. Cotton setzt also voraus, daß das Zeichen des longitudinalen Effektes vom Rotationssinne des Atoms oder eines Teiles des Atoms bestimmt wird. Nichts widerstrebt der Voraussetzung, daß die verschiedenen Teile eines Atoms oder eines Moleküls in einander entgegengesetztem Sinne im Magnetfelde rotieren können und daß ihre Frequenz dem Felde proportional wachsen kann. Setzt man zum Beispiel voraus, daß eine elektrische Ladung e eine gleichförmige Kreisbewegung um O als Mittelpunkt vollbringt. In einem Punkte O' in der Kreisebene innerhalb des Kreises entstehe ein drehendes elektrostatisches Feld von wechselnder Intensität. Das Ende

des Vektors, der jeden Augenblick dem Feld entspricht, beschreibt eine geschlossene Kurve, welche ein Kreis wäre, falls O' mit O zusammenfiele und deren Sinn immer mit dem der Bewegung von e übereinstimmt.

Liegt O' dagegen außerhalb des Kreises, so beschreibt das Ende des Vektors, der in Richtung und Größe das Feld darstellt, wiederum eine geschlossene Kurve, welche kein Kreis sein kann und immer in einem der Bewegung von e entgegengesetzten Sinne durchlaufen wird.

Denkt man sich jetzt einen Gegenstand, der um den festen Punkt O' herumschwingen kann und selber eine Ladung e' von beliebigem Zeichen trägt, so kann sich, sobald diese Eigenschwingungen gedämpft sind, eine Rotationsbewegung von e' um O' herum bilden. Diese Bewegung ist mit der Bewegung, die e vollbringt, synchron oder steht zu dieser in einem einfachen Verhältnis und findet in demselben (bzw. entgegengesetztem) Sinne als die von e statt, je nachdem O' innerhalb (bzw. außerhalb) des Kreises liegt.

Mit einem eigens zu diesem Zweck gemachten Versuch hat Cotton diese Behauptungen experimentell erwiesen und also gezeigt, daß es auch wohl möglich sein wird, den positiven Zeeman-Effekt ohne Hilfe positiver Elektronen zu erklären.

Eine zweite Frage, zu welcher der positive Zeeman-Effekt Anlaß gegeben hat, ist mit der unvollständigen Zirkularpolarisation beim longitudinalen Effekt verknüpft. Dufour hat gefunden, daß alle Banden, welche den positiven Zeeman-Effekt liefern, auch unvollständige Zirkularpolarisation zeigen. Becquerel und Kamerlingh Onnes dagegen finden bei den Banden der Kristalle nur ausnahmsweise diese Regel bestätigt. Sie schreiben die einzelnen Fälle, in welchen sie noch ein Residuum finden, dies einer Inhomogenität des Magnetfeldes zu.

Cotton (40) bemerkt aber, daß ein reelles Residuum der vollkommenen Symmetrie des Feldes nicht widerspricht. Schon im Jahre 1900, bevor der positive Zeeman-Effekt bekannt war, hat nämlich Lorentz (76) bemerkt, daß sich aus der Symmetrie des Feldes, wenn Polarisation auftritt, notwendigerweise ergeben muß, daß diese eine Zirkularpolarisation ist, welche entweder vollständig oder unvollständig sein kann. Wenn Dufour also unvollständige Zirkularpolarisation beobachtet hat, so braucht man diese nicht einer Dissymmetrie des Magnetfeldes zuzuschreiben. Sie kann gewiß reell sein. Nach Becquerel sind in diesem Falle die Prinzipalkomponenten und die residuellen Komponenten als zwei verschiedene Systeme zu betrachten.

Auch die von Becquerel und Kamerlingh Onnes entdeckten und

auf Seite 312 besprochenen Erscheinungen bei den zweiachsigen Kristallen haben theoretische Betrachtungen veranlaßt.

Schreibt man, wie gewöhnlich, die Absorption den einer quasi-elastischen Kraft unterworfenen Elektronen zu, so gelangt man zu den folgenden Schlüssen:

1. Die drei magnetischen Konstanten sind in den drei Hauptrichtungen verschieden. Also würde man, weil diese Konstanten der Masse des Elektrons verkehrt proportional sind, die Masse des Elektrons als von der Bewegungsrichtung abhängig betrachten müssen.

2. Die Banden, welche die verschiedenen Zerlegungen liefern, liegen in den drei Spektren genau an derselben Stelle. Die drei Konstanten der quasi-elastischen Kräfte in den drei Hauptrichtungen sind also den drei Hauptmassen des Elektrons proportional.

Ob diese Erklärungen und Schlüsse ausreichen, werden weitere Untersuchungen lehren müssen. Im allgemeinen kann man sagen, daß die verschiedenen Formen des Zeeman-Effektes in den Bandenspektren noch einer entscheidenden theoretischen Erklärung bedürfen.

Die Bandenspektren, welche eine so lange Zeit im Ruf gestanden haben, für magnetische Einflüsse unempfindlich zu sein, bieten also, wie ich gezeigt habe, eine große Fülle verschiedener Formen des Zeeman-Effektes, welche die Klassifizierung der Bandenspektren erleichtert, die theoretischen Erklärungen des Strahlungsmechanismus, der die Bandenspektren hervorruft, aber sehr erschwert haben.

Literatur.

L. d'Azambuja siehe H. Deslandres und L. d'Azambuja.

1. H. Becquerel und Deslandres, Nouvelles observations sur le phénomène de Zeeman. C. R. **127**, 18, 1898.
2. H. Becquerel, Sur les spectres d'émission des fluorines. C. R. **146**, 153, 1908.
3. J. Becquerel, Sur les variations des bandes d'absorption d'un cristal dans un champ magnétique. C. R. **142**, 775—779, 1906; C. R. **142**, 874 bis 876, 1906.
4. J. Becquerel, Sur la corrélation entre les variations des bandes d'absorption des cristaux dans un champ magnétique et la polarisation rotatoire magnétique. C. R. **142**, 1144—1146, 1906.
5. J. Becquerel, Sur une théorie des phénomènes magnéto-optiques dans les cristaux. C. R. **143**, 769—772, 1906.
6. J. Becquerel, Sur une explication théorique des phénomènes magnéto-optiques observés dans un cristal. C. R. **143**, 890—892, 1906.
7. J. Becquerel, Sur les phénomènes de polarisation rotatoire magnétique dans les cristaux. C. R. **143**, 962—964, 1906.

8. J. Becquerel, Sur les modifications dissymmétriques de quelques bandes d'absorption d'un cristal sous l'action d'un champs magnétique. C. R. **143**, 1133—1136, 1906.
9. J. Becquerel, Sur les modifications subies dans un champ magnétique par les bandes d'absorption des cristaux de tysonite. C. R. **144**, 132—134, 1907.
10. J. Becquerel, Influence de la température sur l'absorption dans les cristaux. Phénomènes magnéto-optiques à la température de l'air liquide. C. R. **144**, 420—422, 1907. Bull. Soc. fr. de Phys. 7. Juni 1907.
11. J. Becquerel, Untersuchungen über die magneto-optischen Erscheinungen in Kristallen. Phys. Zeitschr. **8**, 632—656, 1907.
12. J. Becquerel, Recherches sur les phénomènes magnéto-optiques dans les cristaux. Le Radium **4**, 49—57, 1907.
13. J. Becquerel, Théorie des phénomènes magnéto-optiques dans les cristaux. Le Radium **4**, 107—118, 1907.
14. J. Becquerel, Sur les variations des bandes d'absorption des cristaux de parisite et de tysonite dans un champ magnétique à la température de l'air liquide. C. R. **145**, 413, 1907.
15. J. Becquerel, L'emploi de très basses températures pour l'analyse spectrale et pour l'étude des phénomènes magnéto-optiques dans les solutions. C. R. **145**, 1150—1153, 1907.
16. J. Becquerel, Sur les variations des bandes d'absorption des sels de dydyme et d'erbium dans un champ magnétique. C. R. **145**, 1412 bis 1415, 1907.
17. J. Becquerel, Recherches sur les phénomènes magnéto-optiques dans les cristaux et les solutions solidifiées à la température de l'air liquide. Le Radium **5**, 5—17, 1908.
18. J. Becquerel, Sur un phénomène attribuable à des électrons positifs dans le spectre d'étincelle de l'yttrium. C. R. **146**, 30 Mars, 1908.
19. J. Becquerel, Sur les électrons positifs. Le Radium **5**, 193—200, 1908.
20. J. Becquerel, Sur les modifications des spectres d'émission et d'absorption sous l'influence d'un champ magnétique et sur la question des électrons positifs. (Remarques au sujet d'un récent mémoire de M. A. Dufour) (siehe (50)). Le Radium **5**, 356—361, 1908.
21. J. Becquerel, On the Dispersion of Magnetic Rotatory Power in the Neighbourhood of Bands of Absorption in the Case of Rare Earths. (Remarks on the subject of Recent Communications by Prof. R. W. Wood and Mr. G. J. Elias.) Phil. Mag. (5) 15. Juli 1908.
22. J. Becquerel und H. Kamerlingh Onnes, Sur l'absorption de la lumière et les phénomènes magnéto-optiques dans les sels de terres rares aux températures de liquéfaction et de solidification de l'hydrogène. Verslagen. Kon. Akad. van Wet. Amsterdam. 29. Febr. 1908; C. R. **146**, 23. Mars 1908; Soc. franç. de Physique 5. Juni 1908; Le Radium **5**, 227—240, 1908.
23. J. Becquerel, Sur quelques phénomènes optiques et magnéto-optiques dans les cristaux aux basses températures. C. R. **148**, 158, 18. Jan. 1909.
24. J. Becquerel, Sur la question de l'émission et de l'absorption de

la lumière incomplètement polarisée dans un champ magnétique et sur le phénomène de Zeeman dans les spectres cannelés. C. R. **148**, 707, 15. Mars 1909.

25. J. Becquerel, Sur un type nouveau de décomposition magnétique des bandes d'absorption des cristaux. Production simultanée de systèmes polarisés circulairement en sens opposés. C. R. **148**, 913, 5. Apr. 1909.
26. J. Becquerel, Dissymmétries de positions et d'intensités présentées par les composantes magnétiques polarisées circulairement des bandes d'absorption d'un cristal uniaxe (Dissymmétries d'intensités de deux natures différentes). Le Radium **6**, 327—332, 1909.
27. J. Becquerel, Contribution à la connaissance du phénomène de Zeeman dans les cristaux. Verslagen. Kon. Akad. van Wet. Amsterdam. **18**, 146—151, 28. Juni 1909; Communications Leiden. Suppl. No. 20 to 109—120.
28. J. Becquerel, Sur l'existence dans la décomposition magnétique des bandes d'absorption d'un cristal uniaxe de dissymmétries de positions observées parallèlement aux lignes de force du champ et à l'axe optique du cristal. C. R. **149**, 200—202, 1909.
29. J. Becquerel, Sur les différentes espèces de dissymmétrie d'intensités, observées pour les composantes magnétiques polarisées circulairement des bandes d'absorption des cristaux uniaxes. C. R. **149**, 392, 1909.
30. J. Becquerel, Remarques au sujet des communications de M. Dufour et M. Cotton. Bull. Soc. fr. de Phys. 387, 1909.
31. J. Becquerel, Influence d'un champ magnétique sur l'amortissement des vibrations lumineuses. C. R. **149**, 1364, 1909.
32. J. Becquerel, Sur l'effet magnéto-optique de sens positif présenté par les bandes de phosphorescence du rubis et de l'émeraude et sur les relations entre l'émission et l'absorption dans un champ magnétique. C. R. **151**, 1344—1347, 1910.
33. J. Becquerel, Sur les modifications magnétiques des bandes de phosphorescence et d'absorption du rubis et sur une question fondamentale de magnéto-optique. C. R. **152**, 183—186, 1911.
34. H. du Bois und G. J. Elias, De invloed van temperatuur en magnetisatie op selectieve absorptiespectra. Verslagen. Kon. Akad. van Amsterdam **16**, 635—645; 749—755; 878—889, 1908.
35. H. du Bois und G. J. Elias, Der Einfluß von Temperatur und Magnetisierung bei selektiven Absorptions- und Fluoreszenzspektren. Ann. d. Phys. (4) **27**, 233—300, 1908; Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 429, 1908; Archives Néerlandaises (2) **14**, 87, 1908.
36. H. du Bois und G. J. Elias, Der Einfluß von Temperatur und Magnetisierung bei selektiven Absorptions- und Fluoreszenzspektren. (Zweite Mitteilung.) Ann. d. Phys. (4) **35**, 617, 1911; Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 345, 1911.
37. H. du Bois, L'effet Zeeman généralisé dans les absorbants sélectifs. Résumé des principaux faits positifs. Congrès Int. de Radiologie et d'Electricité. Archives Néerl. (3) **1**, 209, 1912.

38. H. du Bois, Der verallgemeinerte Zeeman-Effekt in selektiv absorbierenden Körpern. Phys. Zeitschr. **13**, 128—136, 1912.
V. Burson siehe H. Deslandres und V. Burson.
39. A. Cotton, Le phénomène de Zeeman. Scientia. Series No. 5, 1899.
40. A. Cotton, Remarques sur le phénomène de Zeeman. Bull. Soc. fr. de Phys. 7. Mai 1909.
41. A. Cotton, Remarques théoriques sur le phénomène de Zeeman. Bull. Soc. fr. de Phys. 3. Dec. 1909.
42. A. Cotton, La théorie de Ritz du phénomène de Zeeman. Le Radium **8**, 363, 1911.
43. A. Cotton, L'effet Zeeman positif dans les gaz et la théorie de Ritz. Le Radium 8, 449—456, 1911.
44. Croze, Thèse du doctorat. 1913.
H. Deslandres siehe auch H. Becquerel und H. Deslandres.
45. H. Deslandres und L. d'Azambuja, Lois relatives à la structure des spectres de bandes et aux perturbations de leurs séries arithmétiques. C. R. **157**, 671—678, 1913.
46. H. Deslandres und L. d'Azambuja, Action du champ magnétique sur le spectre de bandes ultraviolet de la vapeur d'eau. Propriété nouvelle des séries régulières de raies qui forment la bande. C. R. **157**, 814—820, 1913.
47. H. Deslandres und L. d'Azambuja, Etude précise du deuxième groupe de bandes de l'azote dans le champ magnétique. Reconnaissance de la nature des déplacements. C. R. **158**, 153—159, 1914.
48. H. Deslandres und V. Burson, Action du champ magnétique sur les raies de séries arithmétiques dans une bande du gaz de l'éclairage. Variations avec le numéro des raies et avec l'intensité du champ. C. R. **157**, 1105—1111, 1913.
49. H. Deslandres und V. Burson, Etude précise des spectres de bandes dits „spectres de Swan", dans le champ magnétique. Division et polarisation des raies spectrales. C. R. **158**, 1851—1857, 1914.
50. A. Dufour, Modifications normales et anormales sous l'influence d'un champ magnétique de certaines bandes des spectres d'émission de molécules de divers corps à l'état gazeux. Le Radium 5, 291—306, 1908; Bull. Soc. fr. de Phys. 225, 1908; Journal de Physique (4) 8, 237, 1908.
51. A. Dufour, Sur un cas exceptionel du phénomène de Zeeman. C. R. **146**, 118, 1908.
52. A. Dufour, Modifications anomales dans le champ magnétique des spectres de bandes de divers composés. C. R. **146**, 229, 1908.
53. A. Dufour, Sur quelques exemples de raies présentent le phénomène de Zeeman anormal dans le sens des lignes de force magnétique. C. R. **146**, 634, 1908.
54. Dufour, Sur les changements magnétiques du spectre du fluorure de silicium observés parallèlement au champ. C. R. **146**, 810, 1908.
55. A. Dufour, Action du champ magnétique sur les bandes des spectres d'émission de quelques corps composés à l'état gazeux. Soc. fr. d. Phys. 5. Juni 1908.

56. A. Dufour, Sur le pouvoir rotatoire magnétique de la vapeur de fluorure de calcium et de la vapeur d'hypoazotide au voisinage de leurs bandes d'absorption. C. R. **147**, 1471, 1908.
57. A. Dufour, Normale und anormale Veränderungen gewisser Banden in den Emissionspektren der Moleküle verschiedener Körper in gasförmigem Zustande unter dem Einfluß eines Magnetfeldes. Phys. Zeitschr. **10**, 124—138, 1909.
58. A. Dufour, Sur les phénomènes de Zeeman normaux et anormaux dans les spectres des vapeurs. C. R. **148**, 775, 1909.
59. A. Dufour, Sur un exemple de phénomène de Zeeman longitudinal positif pur dans les spectres d'émission des vapeurs. C. R. **148**, 1311 bis 1312, 1909.
60. A. Dufour, Observation, faite parallèlement aux lignes de force, des dissymmétries de positions et d'intensités des composantes magnétiques de certaines raies d'émission; nouveau type de dissymmétrie de position. C. R. **148**, 1594, 1909.
61. A. Dufour, Dissymmétries dans le phénomène de Zeeman présenté par certaines bandes d'émission des vapeurs. C. R. **149**, 917—919, 1909; Journal de Physique (4) **9**, 277—279, 1910; Bull. Soc. fr. de Phys. 80, 1910.
62. A. Dufour, Sur les phénomènes de Zeeman dissymétriques rencontrés dans les spectres d'émission. Bull. Soc. fr. de Phys. 82, 3. Dec. 1909.
63. A. Dufour, Sur les phénomènes de Zeeman normaux et anormaux. (Réponse aux remarques de M. J. Becquerel.) Le Radium **6**, 44—45, 1909. (Siehe (20).)
64. A. Dufour, Sur quelques expériences récentes relatives à l'hypothèse de l'existence d'électrons positifs aux basses pressions dans certains tubes à décharges électriques. Le Radium **6**, 117—121, 1909.
65. A. Dufour, Dissymmétrie de positions des composantes magnétiques rencontrée dans les spectres de bandes d'émission. Le Radium **6**, 366 bis 367, 1909.
66. A. Dufour, Nouvelles mesures du phénomène de Zeeman présenté par quelques bandes d'émission de molécules de corps à l'état gazeux. Ann. Chim. et Phys. (8) **21**, 568—573, 1910.
G. J. Elias siehe auch H. du Bois und G. J. Elias.
67. G. J. Elias, Het Zeemaneffect bij selectieve absorptie en fluorescentie spectra. Hand. Ned. Nat. Gen. Congres Utrecht **12**, 125—128, 1909.
68. R. Fortrat, Remarques sur la théorie de Ritz du phénomène de Zeeman. Le Radium **8**, 456, 1911.
69. R. Fortrat, Simplification des raies spectrales par le champ magnétique. C. R. **156**, 1459—1461, 1913.
70. R. Fortrat, Groupements des raies réels ou apparents dans les spectres de bandes. C. R. **157**, 991—994, 1913.
71. R. Fortrat, Simplification et régularisation des bandes spectrales par le champ magnétique. C. R. **158**, 334—335, 1914.
72. R. Fortrat, Actions du champ magnétique sur les bandes spectrales. Soc. suisse de Physique. Archives des Sciences physiques et naturelles (4) **37**, 273—275, 1914.

73. P. Gmelin, Über die unsymmetrische Zerlegung der gelben Quecksilberlinie 5790 im magnetischen Felde. Phys. Zeitschr. **9**, 212—214, 1908.
H. Kamerlingh Onnes siehe J. Becquerel und H. Kamerlingh Onnes.
74. H. Konen, Das Leuchten der Gase und Dämpfe mit besonderer Berücksichtigung der Gesetzmäßigkeiten in Spektren. Braunschweig 1913.
75. T. van Lohuizen, Le phénomène de Zeeman et les séries spectrales. Arch. du Musée Teyler. Serie III. Vol. 2, 1914.
76. H. A. Lorentz, Théorie des Phénomènes Magnéto-optiques. Rapports présentés au Congrès Int. de Phys. 1900.
77. F. Paschen und E. Back, Normale und anormale Zeemaneffekte. Ann. d. Phys. (4) **39**, 897, 1912.
78. J. E. Purvis, Experiments on the Band Spectrum of Nitrogen in a strong Magnetic Field. Cambr. Phil. Soc. **13**, Pt. 6, 354, 1906.
79. A. Righi, Di un nuovo metodo sperimentale per le studio dell' assorbimento della luce nel campo magnetico. Rend. Linc **7**, 2. Sem., 17. Juli 1898; C. R. **127**, 216, 1898; Berl. Sitz. Ber. 28. Juli 1898.
80. A. Righi, Sur l'absorption de la lumière par un corps placé dans un champ magnetique. C. R. **128**, 45, 1899.
81. W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik. Leipzig 1908.
82. W. Voigt, Fragen der Kristallphysik II. Über die Wirkung eines Magnetfeldes auf das optische Verhalten pleochroitischer Kristalle. Göttinger Nachrichten 507—524, 1906.
83. P. Zeeman, Over den invloed eener magnetisatie op den aard van het door een stof uit gezonden licht I, II. Verslagen Kon. Akad. van Wet. **5**, 181, 242, 1896.
84. P. Zeeman, Über den Einfluß der Magnetisierung auf die Natur des von einer Substanz emittierten Lichtes. Verh. Phys. Ges. Berlin **15**, 128, 1896.
85. P. Zeeman, On the Influence of Magnetism on the Nature of the Light Emitted by a Substance. Phil. Mag. (5) **43**, 226, 1897; Astroph. Journal **5**, Mai 1897.
86. P. Zeeman, Observations on the Magnetie Rotation of the Plane of Polarisation in the Interior of an Absorption Band. Verslagen. Kon. Akad. van Wet. Amsterdam **11**, 6, 1902; Proceed. Amsterdam **5**, 41, 1902; Arch. Néerl. (2) **7**, 465, 1902; Astroph. Journal **16**, 106, 1902.
87. P. Zeeman, Verandering van golflengte van de middelste lijn van tripletten in een magnetisch veld I. II. (Change of Wave-length of the Middle Line of Tripletts I. II). Verslagen. Kon. Akad. van Wet. Amsterdam 618, 855, 1908; Proceed. A'dam. 574, 862, 1902; Phys. Zeitschr. **10**, 217, 1909; Arch. Néerl. (2) **14**, 267, 1909.
88. P. Zeeman, Researches in Magneto-optics with Special Reference to the Magnetic Resolution of Spectrum Lines. 1913.

(Eingegangen 21. September 1915.)

Besprechungen.

W. Hallwachs, Die Lichtelektrizität. Leipzig, Akademische Verlagsges. m. b. H. 1915.

Mit dem Erscheinen dieses Buches ist für eines der neuen Forschungsgebiete der Physik, das von Jahr zu Jahr steigende Bedeutung gewonnen hat, ein wertvolles Hilfsmittel geschaffen worden, gleich nützlich für den selbständigen Forscher als umfassendes Nachschlagewerk wie für denjenigen, der sich mit den experimentellen Ergebnissen und den theoretischen Fragen dieses Gebiets als Lernender vertraut machen will.

Der historischen Entwicklung entsprechend zerfällt das Werk in zwei Hauptabschnitte, in deren jedem in übersichtlicher Weise der umfangreiche Stoff systematisch gegliedert erscheint. So führt uns der Verfasser von den erstbeobachteten Erscheinungen, die die Entdeckung des „Hallwachseffektes“ zur Folge hatten, in den ersten beiden Abschnitten zur Behandlung der einzelnen Probleme und Fragen, die sich zuerst erheben mußten, zeigt darin in lebendiger Darstellung wie die einzelnen Forscher Schritt für Schritt in mühsamer experimenteller Arbeit den ständig wachsenden Stoff zu meistern suchten unter Beseitigung störender Nebenerscheinungen. Im anschließenden dritten Kapitel sind die wichtigen Arbeiten Lenards besprochen, die anfangend mit der Entdeckung der Kathodenstrahlen in den Mechanismus der Scheidung der Elektrizitäten Licht brachten und damit die weitere lichtelektrische Forschung auf eine neue Basis stellten. — Im zweiten Hauptabschnitt bringt uns zunächst das vierte Kapitel das wesentliche über die Elektrizitätsleitung in Gasen, soweit es für die Lichtelektrizität bedeutungsvoll ist und in den drei folgenden Abschnitten (5.—7. Kapitel) werden in systematischer Behandlung die Fortentwicklung der Methoden, ihre weiteren Ergebnisse hinsichtlich des direkten Einflusses von Licht, Temperatur, Körperbeschaffenheit usw. dargelegt. Im 8. Abschnitt sind mehr die lichtelektrischen Nachbargebiete (Phosphoreszenz, Fluoreszenz) behandelt, während das 9. den theoretischen Arbeiten und Anschauungen, das folgende der „praktischen Lichtelektrizität“ gewidmet ist. Das letzte Kapitel in Form eines Nachtrags bildet eine Ergänzung des Buches, das den gesamten Stoff bis Ende 1912 umfaßt, bis zum Jahre 1914.

Erwähnt sei schließlich noch, daß das Buch, dessen klare, objektive und dabei eingehende Darstellung besonders hervorzuheben ist, mit einem vollständigen Literaturverzeichnis in chronologischer Folge versehen ist. Es ist daher zu wünschen, daß das Buch, welches nur als Teil eines großen Sammelwerkes gedacht war, auch einzeln im Buchhandel erhältlich und dadurch auch weiteren Kreisen zugänglich sein wird. Steubing.

W. C. Röntgens grundlegende Abhandlungen über die X-Strahlen. Zum siebzigsten Geburtstag des Verfassers herausgegeben von der Physikalisch-Medizinischen Gesellschaft in Würzburg. 43 S. m. 1 Porträt. Verlag von Curt Kabitzsch, Würzburg 1915. Preis 0,70 M.

Zwanzig Jahre sind seit Röntgens bahnbrechender Entdeckung der nach ihm benannten Strahlen verstrichen, eine schier unübersehbare Reihe

von wissenschaftlichen Abhandlungen über sie ist seitdem erschienen, zusammenfassende Bücher sind über die Röntgenstrahlen geschrieben worden. Und doch besitzen die drei Abhandlungen, in denen Röntgen seine Entdeckung mitteilt und die Eigenschaften der neuen Strahlen beschreibt, immer noch sachlichen Wert. Denn auf dem knappen Raume von 37 Seiten ist in leicht verständlicher Darstellung fast alles Wissenswerte über die Röntgenstrahlen vereinigt; haben doch die Arbeiten anderer Forscher über sie in dem auf die Entdeckung folgenden Jahrzehnt keine wesentlichen Fortschritte in qualitativer Hinsicht gegenüber Röntgens Untersuchungen gebracht. Für den Fachmann behalten die drei Abhandlungen Röntgens historischen Wert, er wird sich zudem auch heute noch an der schlichten Form des Berichtes Röntgens über seine großartige Entdeckung erfreuen und an der vorbildlichen Art lernen, mit der sie Röntgen feinfühlend zuverlässig und gründlich ausarbeitete. Stark.

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen. (Lichtelektrischer Effekt.)

N. Campbell, Ionisation by positive rays. Phil. Mag. **29**, 783—794, 1915.

B. Davis, Application of a theory of ionization by impact to the experiments of Franck and Hertz. Phys. Rev. **5**, 118—125, 1915.

A. S. Eve, The thermionic current. Nat. **95**, 174, 1915.

H. W. Farwell, An addition to a theory of ionization by impact. Phys. Rev. **5**, 149—151, 1915.

J. A. Fleming, On the causes of ionisation of the atmosphere. Electrician **95**, 348—350, 1915.

W. Germershausen, Die Elektronenemission der *CaO*-Elektrode im Vakuum. Phys. Zeitschr. **16**, 104—108, 1915.

H. Greinacher, Stoßionisierung und Magnetfeld. Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 131—151, 1915.

W. Hallwachs, Die Lichtelektrizität. 343 S. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1915.

F. L. Hopwood, On a qualitative method of investigating thermionic emission. Phil. Mag. **29**, 362—369, 1915.

F. Horton, The effects of different gases on the electron emission from glowing solids. Proc. Roy. Soc. **91**, 322—337, 1915.

H. E. Ives, Wave-length sensibility curves of potassium photo-electric cells. Astrophys. Journ. **40**, 182—186, 1914.

K. W. F. Kohlrausch, Zur Methodik der Beweglichkeits- und Wiedervereinigungsmessungen an Ionen in strömender Luft. Wien. Ber. **123**, 1929—1954, 1914.

K. F. W. Kohlrausch, Messungen der Beweglichkeit und des Wiedervereinigungskoeffizienten an Ionen der freien Atmosphäre. Wien. Ber. **123**, 2321—2348, 1914.

D. Konstantinowsky, Elektrische Ladungen und Brownsche Bewegung sehr kleiner Metallteilchen in Gasen. (Ein Beitrag zur Frage des Elementarquantums der Elektrizität) Wien. Ber. **123**, 1697—1751, 1914.

D. Konstantinowsky, Druckfehlerberichtigung und Ergänzung zu „Elektrische Ladungen und Brownsche Bewegungen sehr kleiner Metallteilchen in Gasen". Ann. d. Phys. **46**, 720, 1915.

H. Küstner, Die Rolle von Gasen bei dem lichtelektrischen Verhalten des Zinks. Ann. d. Phys. **46**, 893—930, 1915.

P. Lenard, Probleme komplexer Moleküle. Teil II. Molekularkräfte und deren elektrische Wirkung; Wasserfallelektrizität. Ber. Heidelb. Akad. **1914**, 28. Abh., 44 S.

P. Lenard, Über Wasserfallelektrizität und über die Oberflächenbeschaffenheit der Flüssigkeiten. Ann. d. Phys. **47**, 463—524, 1915.

E. Meyer u. W. Gerlach, Über die Abhängigkeit der photoelektrischen Verzögerungszeit vom Gasdruck bei Metallteilchen ultramikroskopischer Größenordnung. Ann. d. Phys. **47**, 227—244, 1915.

H. Mozer, Über die Berührungselektrizität von Gasen gegen leitende und nichtleitende Flüssigkeiten. 48 S. Göttingen 1914.

J. A. Pollock, The nature of the large ions in the air. Phil. Mag. **29**, 514—526, 1915.

J. A. Pollock, A new type of ion in the air. Phil. Mag. **29**, 636—646, 1915.

J. A. Pollock, The larger ions in the air. Nat **95**, 286—288, 1915.

O. W. Richardson and **F. J. Rogers,** The photoelectric effect. III. Phil. Mag. **29**, 618—623, 1915.

W. Schottky, Bericht über thermische Elektronenemission. Untersuchungen aus den Jahren 1905—1914. Jahrb. d. Rad. u. El. **12**, 147—205, 1915.

W. Schottky, Über die Temperaturabhängigkeit des Potentialsprunges Metall-Vakuum. Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 109—121, 1915.

K. K. Smith, Negative thermionic currents from tungsten. Phil. Mag. **29**, 802—822, 1915.

T. C. Sutton, Photoelectric constant and atomic heat. Phil. Mag. **29**, 734 bis 736, 1915.

B. Thieme, Abscheidungen aus Flammen durch Elektrizität und Versuche zur Bestimmung der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei Flammenleitung. Zeitschr. f. phys. Chem. **89**, 693—727, 1915.

M. Volmer, Photochemische Empfindlichkeit und lichtelektrische Leitfähigkeit. Ztschr. f. Elektrochem. **21**, 113—117, 1915.

E. M. Wellisch, The mobilities of ions in air. Sill. Journ. **39**, 583—599, 1915.

E. M. A. Wellisch, The nature of gas ions. Nat. **95**, 230—231, 1915.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

W. C. Baker, Note on the induction coil spark. Phys. Rev. **5**, 68—71, 1915.

J. C. Clark u. H. J. Ryan, Funkenspannungen zwischen Kugeln bei Hochfrequenz. Proc. Amer. Inst. Electr. Eng. **33**, 915—936, 1914.

W. Grotrian, Der Gleichstrom-Lichtbogen großer Bogenlänge. Ann. d. Phys. **47**, 141—196, 1915.

R. Holm, Zur Theorie des Glimmstroms. V. Phys. Zeitschr. **16**, 70—81, 1915.

O. Honda, Elektrische Entladung von Spitzen aus verschiedenen Metallen bei verschiedenen Gasen und Drucken. 35 S. Göttingen 1913.

D. Mac Kenzie, The corona in air at continous potentials and pressures lower than atmospheric. Phys. Rev. **5**, 294—310, 1915.

F. Kock, Die elektrische Durchschlagsfestigkeit von flüssigen, halbfesten und festen Isolierstoffen in Abhängigkeit vom Druck. Elektrot. Ztschr. **36**, 85—88, 99—102, 1915.

A. Righi, Sur la théorie des rotations ionomagnétiques. Ann. de phys. **3**, 5—18, 1915.

E. Taege, Der Einfluß von Gas und Elektrodenmaterial bei kurzen Metallfunkenstrecken. 54 S. Göttingen 1914.

F. Taczek, Versuche über den Rückstoß, den die Kathode bei der Glimmentladung erfährt. 50 S. Göttingen 1914; Phys. Ztschr. **16**, 102—104, 1915.

G. Valle, Über diskontinuierliche Entladungen. Wien. Ber. **123**, 1753 bis 1818, 1914.

3. Elektrische Strahlen.

N. Campbell, The ionization of metals by cathode rays. Phil. Mag. **29**, 369—383, 1915.

N. Campbell, Ionization by positive rays. Phil. Mag. **29**, 783—794, 1915.

S. Kinoshita and **H. Ikeuti,** The tracks of the α-particles in sensitive photographic films. Phil. Mag. **29**, 420—425, 1915.

W. Michl, Zur photographischen Wirkung der α-Teilchen. Wien. Ber. **123**, 1955—1963, 1914.

W. Michl, Über die Reichweite der α-Strahlen in Flüssigkeiten. Wien. Ber. **123**, 1965—1999, 1915.

H. Moore, On the corpuscular radiation liberated in vapours by homogeneous X-radiation. Proc. Roy. Soc. **91**, 337—345, 1915.

T. Retschinsky, Über das magnetische Spektrum der Sauerstoffkanalstrahlen. Ann. d. Phys. **47**, 525—562, 1915.

A. Righi, Sur la théorie des rotations ionomagnétiques. Ann. de phys. **3**, 5—18, 1915.

R. R. Sahni, The photographic action of α, β and γ rays. Phil. Mag. **29**, 836—841, 1915.

R. W. Varder, The absorption of homogeneous β-rays. Phil. Mag. **29**, 725—733, 1915.

4. Die Ionen in Metallen.

L. Ancel, Sur une variété de sélénium particulièrement sensible à la lumière. Application à la construction de cellules de sélénium pour photométrie. Bull. soc. chim. **17**, 10—14, 1915.

E. Baerwind, Über die thermoelektrischen Eigenschaften des Siliziums. 44 S. Diss. Technische Hochschule Berlin 1914.

B. Beckman, Über den Einfluß von Druck und Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit des Palladiums bei Wasserstoff-Okklusion. Ann. d. Phys. **46**, 481—502, 1915.

B. Beckman, Über den Einfluß des Druckes auf die elektrische Leitfähigkeit bei Tellur. Ann. d. Phys. **46**, 931—940, 1915.

E. Both, Thermokräfte von Amalgamen und leichtflüssigen Legierungen. 54 S. Diss. Erlangen 1914.

J. Brentano, Über den Einfluß allseitigen Druckes auf die elektrische Leitfähigkeit von Wismutdrähten außerhalb und innerhalb des transversalen Magnetfeldes für Gleichstrom und für Wechselstrom. Ann. d. Phys. **46**, 941—983, 1915.

F. C. Brown, The electrical, the photo-electrical and the electro-mechanical properties of certain crystals of metallic selenium, with certain applications to crystal structure. Phys. Rev. **5**, 167—175, 1915.

F. C. Brown, The nature of electric conduction as required to explain the recovery of resistance of metallic selenium following illumination. Phys. Rev. **5**, 395—403, 1915.

F. C. Brown, Some experiments on the nature of transmitted light-action in crystals of metallic selenium. Phys. Rev. **5**, 404—411, 1915.

S. L. Brown and **L. O. Shuddemagen,** Thermal electromotive forces of iron oxide and copper oxide. Phys. Rev. **5**, 385—389, 1915.

A. L. Clark, Resistance of carbon contacts in the solid back transmitter. Phys. Rev. **5**, 21—30, 1915.

D. S. Elliott, A comparative study of the light-sensibility of selenium and stibnite at 20° C and —190° C. Phys. Rev. **5**, 33—64, 1915.

W. Frey, Die Abhängigkeit des Halleffekts in Metallen von der Temperatur. Ann. d. Phys. **46**, 1057—1094, 1915.

J. Koenigsberger, Über diskontinuierliche Änderung der Thermokraft. Ann. d. Phys. **47**, 563—565, 1915.

J. Koenigsberger u. **G. Gottstein,** Galvano- und thermomagnetische Effekte variabler Leiter und Metalle. Ann. d. Phys. **47**, 566—572, 1915.

G. H. Livens, On the electron theory of metallic conduction. II. Phil. Mag. **29**, 425—432, 1915.

A. Lohr, Über Widerstandsänderungen von Amalgamen und einigen leichtschmelzbaren Legierungen mit der Temperatur und der Zeit. 72 S. Diss. Erlangen 1914.

H. Pélaton, Propriétés des piles thermo-électriques (platine-séléniures d'étain). Ann. de phys. **3**, 97—101, 1915.

F. Sanford, The contact difference of potential of distilled metals. Phil. Mag. **29**, 623—624, 1915.

L. P. Sieg and **F. C. Brown,** An extension toward the ultraviolet of the wave-length-sensibility curves for certain crystals of metallic selenium. Phys. Rev. **5**, 65—67, 1915.

Alpheus W. Smith and **Alwa W. Smith,** The Leduc effect in some metals and alloys. Phys. Rev. **5**, 35—42, 1915.

J. J. Thomson, The passage of electricity through metals. Electrician **95**, 274–276, 1915.

E. Vanstone, Sodium amalgams: Specific volumes and electrical conductivities. Journ. Chem. Soc. **105**, 1941—1963, 1914.

G. Wolf, Über die spezifische elektrische Leitfähigkeit und Dichte von Palladium-Wasserstofflegierungen. 29 S. Diss. Halle 1914.

H. Zahn, Über adiabatischen und isothermen Halleffekt und die Messung des isothermen Halleffektes mit Wechselstrom. Ann. d. Phys. **47**, 49 bis 80, 1915.

5. Ionisation in Elektrolyten.

C. Blomberg, Komplexe Ionisationen. IV. Die Annahme der „Doppelkomplexe" in Salzen des Kupfers, Silbers, Cadmiums, Wismuts, Eisens usw. zwecks Widerlegung der Kahlenbergschen Einwände gegen die Ionentheorie. Chemisch Weekblad **12**, 177—208, 1915.

L. Dede, Überführungszahlen in zähen Lösungsmitteln. 70 S. Erlangen 1913.

F. G. Donnan and **A. J. Allmand,** Ionic equilibria across semi-permeable membranes. Journ. Chem. Soc. **105**, 1941—1963, 1914.

A. Heydweiller, Über die Beweglichkeiten einiger mehrwertiger Kationen im Wasser. Ztschr. f. phys. Chem. **89**, 281—286, 1915.

J. Kendall, Ionization equilibrium. Journ. phys. chem. **19**, 193—209, 1915.

E. Kohl, Über eine mögliche Ursache der Verdopplung der Raoultschen Effekte in verdünnten Lösungen von Elektrolyten. Wien. Ber. **123**, 2171—2196, 1914.

R. T. Lattey, An electrostatic basis for the law of mass action in electrolytic solutions. Chem. News **111**, 135—136, 1915.

A. R. Normand, The velocity of ionisation at low temperatures. Journ. Chem. Soc. **107**, 285–290, 1915.

H. Remy, Beiträge zum Hydratproblem. I. Berechnung der Menge des die Ionen einhüllenden Wassers aus den elektrolytischen Beweglichkeiten. Ztschr. f. phys. Chem. **89**, 467—488, 1915.

H. Remy, Beiträge zum Hydratproblem. II. Eine neue Methode zur Bestimmung der elektrolytischen Wasserüberführung. Ztschr. f. phys. Chem. **89**, 529—569, 1915.

H. C. Robertson jr. and **S. F. Acree,** On the reactions of both the ions and the molecules of acids, bases and salts. On the conductivity and ionization of sodium ethylate, potassium ethylate, lithium ethylate, sodium phenolate, potassium phenolate, lithium phenolate, sodium phenylthiourazole, sodium iodide, sodium bromide and mixtures of these electrolytes in absolute ethyl alcohol at 0°, 25° and 35°. Journ. phys. chem. **19**, 381—432, 1915.

E. J. Scheffer, M. G. Paulus and **H. C. Jones,** Radiometric measurements of the ionization constants of indicators. Journ. Amer. Chem. Soc. **37** 776—807, 1915.

K. Schellenberg, Anwendung der Integralgleichungen auf die Theorie der Elektrolyse. Ann. d. Phys. **47**, 81—127, 1915.

G. Mc Ph. Smith, A method for the calculation of the hydration of the ions at infinite dilution, and the ideal diffusion coefficient as applied to hydrodiffusion of electrolytes. Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 722 bis 733, 1915.

H. C. S. Snethlage, Eine Hypothese über den Zustand gelöster Elektrolyte. I. Ztschr. f. phys. Chem. **90**, 1—46, 1915.

B. de Szyszkowski, The dissociation of electrolytes as a function of the neutral molecule. Medd. Vet. Nobelinst. **3**, Nr. 2, 1915.

E. W. Washburn and **E. B. Millard,** The ionic hydration and transference numbers of caesium chloride. Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 694 bis 699, 1915.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

A. Bethe u. **Th. Toropoff,** Über elektrolytische Vorgänge in Diaphragmen. Teil II. Die Abhängigkeit der Größe und Richtung der Konzentrationsänderungen und der Wasserbewegung von der *H*-Ionenkonzentration. Ztschr. f. phys. Chem. **89**, 597—637, 1915.

E. Cohen u. **W. D. Heldermann,** Zur Thermodynamik der Normalelemente. (Sechste Mitteilung.) Ztschr. f. phys. Chem. **89**, 287—293, 1915.

G. S. Forbes and **E. P. Bartlett,** The measurement of oxidation potentials at mercury electrodes. I. The stannic-stannous potential. Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2030—2040, 1914.

R. Furness, R. T. Hardman and **E. Newberg,** Electromotive forces in alcohol. Part IV. Combinations of the hydrogen and calomel electrodes. Journ. Chem. Soc. **105**, 2302—2310, 1915.

K. H. A. Melander, Beiträge zur Theorie der Flüssigkeitspotentialdifferenzen. (Erste Mitteilung.) Ztschr. f. phys. Chem. **90**, 59—69, 1915.

G. W. Moffitt, Notes on electrode and diffusion potentials. Phys. Rev. **5**, 31—34, 1915.

B. Neumann u. **E. Bergve,** Zersetzungsspannungen geschmolzener Alkalihydroxyde. Ztschr. f. Elektrochem. **21**, 143—152, 1915.

B. Neumann u. **E. Bergve,** Zersetzungsspannungen geschmolzener Alkalihaloide und Erdalkalichloride. Ztschr. f. Elektrochem. **21**, 152 bis 160, 1915.

E. Newbery, Electromotive forces in alcohol. Part V. The dropping electrode in alcoholic solutions. Journ. Chem. Soc. **105**, 2553—2562, 1914.

E. Newbery, Electromotive forces in alcohol. Part VI. Absolute potentials by the capillary electrometer. Journ. Chem. Soc. **107**, 852—857, 1915.

O. Pattenhausen, Über das elektromotorische Verhalten der Eisenoxyde in Kalilauge. 104 S. Dresden 1914.

St. Procopiu, Force électromotrice dûe au déplacement relatif d'une electrode et d'un electrolyte. Bull. Acad. Roumaine **3**, 187—198, 1915.

E. Staicu, Essai d'une théorie cinétique du phénomène de la polarisation des piles. Sur la polarisation de la force électromotrice d'aimantation en particulier. Bull. Acad. Roumaine **3**, 171—186, 1915.

A. Thiel, Die Hypochlorit-Kohlekette als neuer Typus galvanischer Elemente. Ztschr. f. Elektrochem. **21**, 325—329, 1915.

G. St. Walpole, The effect of dilution on the hydrogen potentials of acetic acid and „standard acetate" solutions. Journ. Chem. Soc. **105**, 2521—2530, 1914.

G. St. Walpole, Hydrogen potentials of mixtures of acetic acid and sodium acetate. Journ. Chem. Soc. **105**, 2501—2521, 1914.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

H. St. Allen, An atomic model with a magnetic core. Phil. Mag. **29**, 714—724, 1915.

W. Colley, Signal propagation in dispersive media. Phys. Rev. **5**, 253 bis 265, 1915.

P. Debye, Die Konstitution des Wasserstoff-Moleküls. Münch. Ber. **1915**, 1—26.

G. S. Fulcher, A method of determining whether or not the velocity of light depends upon the velocity of the source, by the use of canal rays. Phys. Rev. **5**, 178—179. 1915.

W. M. Hicks, The orbits of a charged particle round an electric and magnetic nucleus. Proc. Roy. Soc. **91**, 273—290, 1915.

J. Laub, Über die Dispersionserscheinungen in beliebig bewegten Körpern. Ann. d. Phys. **46**, 705—719, 1915.

G. H. Livens, On the law of partition of energy and Newtonian mechanics. Phil. Mag. **29**, 383—394, 1915.

G. H. Livens, On the electron theory of the optical properties of metals. I. Phil. Mag. **29**, 655—672, 1915.

D. N. Mallik, Theory of dispersion. Phil. Mag. **29**, 465—483, 1915.

C. A. Mebius, Die Bewegung eines elektrischen Teilchens in einem konstanten, rotierenden Magnetfeld. Ann. d. Phys. **46**, 1013—1020, 1915.

R. Schachenmeier, Über die dynamische Bedeutung des elementaren Wirkungsquantums. Ann. d. Phys. **47**, 128—140, 1915.

L. Silberstein, Radiation from an electric source and line spectra. The hydrogen series. Phil. Mag. **29**, 709—714, 1915.

G. W. Walker, Approximately permanent electronic orbits and the origin of spectral series. Proc. Roy. Soc. **91**, 156—170, 1915.

W. Wien, Zur Theorie der Strahlung. Ann. d. Phys. **46**, 749—752, 1915.

W. Wilson, The quantum-theory of radiation and line spectra. Phil. Mag. **29**, 795—802, 1915.

M. Wolfke, Über eine Verknüpfung des Sommerfeldschen Wirkungsprinzips mit der Planckschen Quantentheorie. Phys. Ztschr. **16**, 207 bis 209, 1915.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

E. Baumann, Dielektrizitätskonstanten von Salzen. 32 S. Diss. Rostock 1914.

M. Born, Bemerkungen zu der Mitteilung des Herrn Karl Czukor: Zur Theorie der Dielektrika. Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 204, 1915.

L. Bouchet, Déformation du caoutchouc vulcanisé sous l'action d'un champ électrostatique. C. R. **160**, 240—242, 1915.

J. D. Cauwood and **W. E. St. Turner**, The dielectric constants of some organic solvents at their melting or boiling points. Journ. Chem. Soc. **107**, 276—282, 1915.

K. T. Compton and **E. A. Trousdale**, The nature of the ultimate magnetic particle. Phys. Rev. **5**, 315—318, 1915.

K. Czukor, Zur Theorie der Dielektrika. Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 73 bis 84, 1915.

K. Czukor, Zur Theorie der Dielektrika. Antwort an Herrn M. Born. Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 214—216, 1915.

A. Einstein u. **W. J. de Haas**, Experimenteller Nachweis der Ampèreschen Molekularströme. Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 152—170, 1915.

A. Einstein, Berichtigung zu meiner gemeinsam mit Herrn J. W. de Haas veröffentlichten Arbeit: „Experimenteller Nachweis der Ampèreschen Molekularströme". Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 203, 1915.

G. Falckenberg, Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Wassers vom Druck. Abh. Naturf. Ges. Rostock, 10 S., 1914.

R. Gans, Die Koerzitivkraft des Stahls in ihrer Temperaturabhängigkeit. Phys. Ztschr. **16**, 96—97, 1915.

F. W. Gray and **W. M. Birse**, A magnetic study of compounds of water and of aqueous solutions. Journ. Chem. Soc. **105**, 2707—2717, 1914.

H. Hoffmann, Zyklische Magnetisierungen, die einer konstanten Magnetisierung übergelagert sind, nebst Anwendungen auf das Telephon. 30 S. Jena 1913.

E. A. Holm, Berichtigung des Curie-Langevinschen Magnetisierungsgesetzes für die molekulare Weglänge. Ann. d. Phys. **47**, 1—48, 1915.

N. W. Mc Lachlan, Representation of the total losses in iron due to alternating magnetisation, by an expression of the from $W = cB^n$. Electrician **75**, 152—154, 1915.

J. Mahlmann, Untersuchungen über die galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte. 62 S. Braunschweig 1915.

P. D. Merica, Über Beziehungen zwischen den mechanischen und den magnetischen Eigenschaften einiger Metalle bei elastischen und plastischen Formänderungen. 71 S. Berlin 1914.

St. Meyer, Magnetisierungszahlen isotoper Stoffe. Wien. Ber. **124**, 187 bis 192, 1915.

K. Overbeck, Über metamagnetische Legierungen. Ann. d. Phys. **46**, 677 bis 697, 1915.

A. E. Oxley, The influence of molecular constitution and temperature on magnetic susceptibility. Part III. On the molecular field in diamagnetic substances. Proc. Roy. Soc. **91**, 216—218, 1915.

H. Schlundt and **J. Underwood,** The dielectric constant of liquid hydrogen iodide. Journ. phys. chem. **19**, 338, 1915.

R. B. Sosman and **J. C. Hostetter,** The reduction of iron oxides by platinum, with a note on the magnetic susceptibility of iron bearing platinum. Journ. Wash. Acad. **5**, 293—303, 1915.

K. Stoye, Anfangspermeabilitäten von Eisen-Siliziumlegierungen. 24 S. Halle 1913.

K. W. Wagner, Dielektrische Eigenschaften bei verschiedenen Isolierstoffen. Elektrot. Ztschr. **36**, 111—113, 121—123, 135—137, 163—165, 1915.

P. Weiss et **J. de Freudenreich,** Étude de l'aimantation initiale en fonction de la température. Arch. sc. phys. et nat. **39**, 125—148, 1915.

E. Wilson, An additional note on the production of high permeability in iron. Proc. Roy. Soc. **91**, 104—105, 1914.

T. D. Yensen, Magnetic and other properties of electrolytic iron melted in vacuo. Electrician **75**, 119—122, 1915.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

A. Le Bel, Suite de recherches sur le rayon catathermique. C. R. **160**, 336—338, 1915.

L. Bloch, Sur la théorie de l'absorption de la lumière dans les métaux et dans les isolants. C. R. **160**, 204, 1915.

G. Bruhat, Recherches expérimentales et théoriques sur les corps possédants une dispersion anomale du pouvoir rotatoire moléculaire. Ann. de phys. **3**, 232—282, 1915.

G. K. Burgess and **P. D. Foote,** The emissivity of metals and oxides. IV. Iron oxide. Journ. Wash. Acad. **5**, 377—378, 1915.

J. W. Clifford, Some temperature refraction coefficients of optical glass. Proc. Roy. Soc. **91**, 319—321, 1915.

J. P. Cohen, Position-isomerism and optical activity. Journ. Chem. Soc. **105**, 1892—1895, 1914.

A. Hagenbach, Über die Rotationsdispersion homologer Reihen. Ztschr. f. phys. Chem. **89**, 570—596, 1915.

E. Hauff, Untersuchungen zur Bestimmung der Reflexionskonstanten des an dünnen Metallspiegeln reflektierten Lichtes. 25 S. Halle 1913.

C. S. Hudson and **J. K. Dale,** A comparison of the optical rotatory powers of the alpha and beta forms of certain acetylated derivatives of glucose. Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1264—1270, 1915.

G. Jaffé, Berichtigung zu der Arbeit: Zur Theorie der Lichtabsorption in Metallen und Nichtleitern. Ann. d. Phys. **46**, 984—986, 1915.

A. Johnsen, Optisches Drehungsvermögen von Lithiumsulfat-Monohydrat. Zentralbl. f. Min. **1915**, 233-243.

J. B. Johnson and **B. J. Spence,** The infra-red transmission and reflection of a number of the aniline dyes. Phys. Rev. **5**, 349—358, 1915.

H. E. Ives, W. W. Coblentz and **E. F. Kingsbury,** The mechanical equivalent of light. Phys Rev. **5**, 269—293, 1915.

A. Kümmel, Über sichtbare Dispersion und Refraktionsäquivalente von Salzen in wässeriger Lösung und von Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff. 50 S. Diss. Rostock 1914.

E. Liebreich, Bericht über neuere Fortschritte in der Untersuchung des langwelligen ultraroten Spektrums. Jahrb. d. Rad. u. El. **12**, 205 bis 230, 1915.

H. E. Merwin, Covellite: a singular case of chromatic reflection. Journ. Wash. Acad. **5**, 341—344, 1915.

L. Oberländer, Untersuchungen über Brechungskoeffizienten flüssiger Kristalle bei höheren Temperaturen. 37 S. Halle 1914.

A. Otte, Die Polarisation des an Oberflächen von Wasser und Salzlösungen reflektierten Lichtes. 39 S. Kiel 1913.

C. C. Paterson and **B. P. Dudding,** The unit of candle-power in white light. Electrician **75**, 251—253, 1915.

Th. St. Patterson and **E. F. Pollock,** The influence of solvents on the rotation of optically active compounds. Part XX. Isomeric solvents. Journ. Chem. Soc. **105**, 2322—2330, 1914.

M. Pirani u. **H. Miething,** Strahlungsenergie, Temperatur und Helligkeit des schwarzen Körpers. Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 219—239, 1915.

B. J. van der Plaats, Untersuchung über Absorption und Dispersion des Lichtes in Farbstofflösungen. Ann. d. Phys. **47**, 429—462, 1915.

J. E. Purvis, The absorption spectra of the vapours and solutions of various derivatives of benzaldehyde. Journ. Chem. Soc. **105**, 2482 bis 2501, 1914.

J. E. Purvis, The absorption spectra of various halogen and nitrile derivatives of benzene and toluene as vapours and in solution. Journ. Chem. Soc. **107**, 496—509, 1915.

J. E. Purvis, The absorption spectra of the isomerides of ammonium d-a-bromcamphor-β-sulphonate. Journ. Chem. Soc. **107**, 643—644, 1915.

J. E. Purvis, The absorption spectra of the vapours and solutions of

anisole, phenole and various derivatives. Journ. Chem. Soc. **107**, 660 bis 667, 1915.

F. O. Rice, Quantitative measurements of the absorption of light. I. The molecular extinctions of the saturated aliphatic ketones. Proc. Roy. Soc. **91**, 76—92, 1914.

R. Schachenmeier, Färbung des Lichtes durch Metallpartikel. Ann. d. Phys. **46**, 1009—1012, 1915.

Ch. Strasser, Die ultraviolette Absorption einiger Monoderivate des Benzols. Ztschr. f. wiss. Photogr. **14**, 281—311, 1915.

R. Wright, The absorption spectra of sulphurous acid and sulphites. Journ. Chem. Soc. **105**, 2907, 1914.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

E. Merritt, Luminescence. Phys. Rev. **5**, 319—334, 1915.

F. G. Wick, Fluorescence of the uranyl salts under X-ray excitation. Phys. Rev. **5**, 418—425, 1915.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

L. Bloch, Sur l'absorption des gaz par résonance. C. R. **160**, 341—343, 1915.

N. Bohr, The spectra of hydrogen and helium. Nat. **95**, 6—7, 1915.

K. Burns, Mesures interférentielles de longueurs d'onde dans la partie ultraviolette du spectre du fer. C. R. **160**, 243—244, 1915.

C. V. Burton, The scattering and regular reflection of light by gas molecules. I. Phil. Mag. **29**, 625—636, 1915.

J. Cabannes, Sur la diffusion de la lumière par l'air. C. R. **160**, 62—63 1915.

J. S. Clark, Wave-lengths of the chief lines of nitrogen and oxygen in the region λ 3880 to λ 4700. Astrophys. Journ. **40**, 332–336, 1914.

H. Cohn, Über das Wesen der Emission der in Flammen leuchtenden Metalldämpfe. 99 S. Breslau 1913.

A. v. Dechend, Über die genaue Messung der Lichtbrechung in Gasen. Heidelberg 1913.

J. M. Eder, Wellenlängenmessungen nach dem internationalen System im Bogenspektrum der Elemente von Rot bis Infrarot. (Lithium, Natrium, Kalium, Cäsium, Rubidium, Calcium, Strontium, Barium, Zirkon, Lanthan und Cerium.) (I. Abhandlung.) Wien. Ber. **123**, 2289—2311, 1914.

J. M. Eder, Wellenlängenmessungen nach dem internationalen System im Bogenspektrum der Elemente von Rot bis Infrarot. (Aluminium, Blei, Gadolinium, Gold, Kupfer, Neodym, Praseodym, Silber, Thallium, Yttrium, Zink.) (II. Abhandlung) Wien. Ber. **124**, 101—121, 1915.

F. E. Fowle, Avogadros constant and atmospheric transparency. Astrophys. Journ. **40**, 435—442, 1914.

A. Fowler, A new type of series in the band spectrum associated with helium. Proc. Roy. Soc. **91**, 208—216, 1915.

H. Fuchs, Messungen am Bogenspektrum des Mangans nach den internationalen Normalen. Ztschr. f. wiss. Photogr. **14**, 239—248, 263 bis 280, 1915.

H. Hampe, Messungen im Bogen- und Funkenspektrum des Strontiums nach den internationalen Normalen. 27 S. Bonn 1913.

R. Hase, Optische und photographische Untersuchungen homologer Bunsenflammen. 89 S. Diss. Erlangen 1912.

A. Heydweiller, Zur Elektronenoptik des Wasserstoffmoleküls. Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 179—188, 1915.

W. Jevons, Spectroscopic investigations in connection with the active modification of nitrogen. IV. A band spectrum of boron nitride. Proc. Roy. Soc. **91**, 76—92, 1914.

C. E. St. John and **H. D. Babcock,** Variability of spectrum lines in the iron arc. Proc. Nat. Acad. (Boston) **1**, 131—136, 1915.

A. S. King, Some electric furnace experiments on the emission of enhanced lines in a hydrogen atmosphere. Astrophys. Journ. **40**, 213 bis 218, 1914.

A. S. King, The variation with temperature of the electric furnace spectra of vanadium and chromium. Astrophys. Journ. **41**, 86—115, 1915.

J. C. Mc Lennan, On the fluorescence of iodine vapour excited by ultraviolet light. Proc. Roy. Soc. **91**, 23—29, 1914.

E. P. Lewis, The continous spectra of gases. Nat. **95**, 394—395, 1915.

E. Liebreich, Bericht über neuere Fortschritte in der Untersuchung des langwelligen ultraroten Spektrums. Jahrb. d. Rad. u. El. **12**, 205 bis 230, 1915.

G. H. Livens, On the pressure displacement of spectral lines and molecular constitution. Astrophys. Journ. **40**, 226—231, 1914.

T. Lyman, The spectroscopy of the extreme ultraviolet. 135 S. London, Longmans, Green and Co., 1914.

Th. Lyman, A further extension of the spectrum. Nat. **95**, 343, 1915.

Th. R. Merton, On the spectra of ordinary lead and of radioactive origin. Proc. Roy. Soc. **91**, 198—201, 1915.

T. R. Merton, On the origin of the „4686“ series. Proc. Roy. Soc. **91**, 382—387, 1915.

T. R. Merton, The spectra of hydrogen and helium. Nat. **95**, 65, 1915.

G. V. Morrow, Displacements in certain spectral lines of zinc and titanium. Phil. Mag. **29**, 394—407, 1915.

J. W. Nicholson, The spectra of helium and hydrogen. Nat. **94**, 642, 1915.

J. W. Nicholson, The laws of series spectra. Proc. Roy. Soc. **91**, 255 bis 272, 1915.

E. Paulson, Das Wellenzahlensystem des Rutheniums. Phys. Ztschr. **16**, 81—84, 1915.

E. Paulson, Gesetzmäßigkeiten im Platinspektrum. Ann. d. Phys. **46**, 698—704, 1915.

E. Paulson, Constant differences in line-spectra. Astrophys. Journ. **40**, 298—310, 1914.

J. E. Purvis, The absorption spectra of the vapours and solutions of anisole, phenole and various derivatives. Journ. Chem. Soc. **107**, 660 bis 667, 1915.

J. E. Purvis, The absorption spectra of various halogen and nitrile derivates of benzene and toluene as vapours and in solution. Journ. Chem. Soc. **107**, 496—509, 1915.

M. Quincke, Das Bogenspektrum von Gold, gemessen nach den internationalen Normalen. Ztschr. f. wiss. Photogr. **14**, 249—262, 1915.

H. Rau, Über die Lichterregung durch langsame Kathodenstrahlen. Ber. Phys.-Med. Ges. Würzburg **1914**, 20—27.

R. Rossi, The widening of the hydrogen lines in the spark spectrum. Astrophys. Journ. **40**, 232—235, 1914.

T. Royds, The different character of spectrum lines belonging to the same series. Astrophys. Journ. **41**, 154—161, 1915.

F. Salzmann, Über das Absorptionsvermögen leuchtender Gase. Wien. Ber. **123**, 2071—2084, 1914.

F. A. Saunders, New „vapor lamps" and some preliminary observations of their spectra in the Schumann region. Astrophys. Journ. **40**, 377 bis 384, 1914.

C. Statescu, Dispersion de l'air et de l'oxygène dans l'infrarouge. Bull. Acad. Roumaine **3**, 211—216, 1915.

R. J. Strutt, Luminous vapours distilled from the arc, with applications to the study of spectrum series and their origin. II. Proc. Roy. Soc. **91**, 92—103, 1914.

R. J. Strutt, Observations on the fluorescence and resonance radiation of sodium vapour. I. Proc. Roy. Soc. **91**, 388—395, 1915.

R. J. Strutt, Ultra-violet excitation of the *D* line of sodium. Nat. **95**, 285—286, 370, 1914.

T. Takamine, Comparison of wave-length of the neon line λ 6402 with that of the cadmium line λ 6438 by the method of coincidence of interference points. Proc. Tok. Math.-Phys. Soc. **8**, 9—12, 1915.

T. Takamine, On the structure of some spectrum lines of bismuth and cadmium. Proc. Tok. Math.-Phys. Soc. **8**, 51—58, 1915.

L. Vegard, Remarks regarding the series spectrum of hydrogen and the constitution of the atom. Phil. Mag. **29**, 651—655, 1915.

E. Warburg, Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen

in Gasen. V. Absorption ultravioletter Strahlung durch Sauerstoff. Berl. Ber. **1915**, 230—242.

H. G. Woodward, On the non-existence of the line of wave-length 6708 *A* in the arc spectrum of calcium. Astrophys. Journ. **41**, 169—171, 1915.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

R. Fortrat, Recherches de magnéto-optique. Ann. de phys. **3**, 282—344, 1915.

J. Helo, Beiträge zur Voigtschen Theorie der komplexen Zeemaneffekte im Anschluß an die bez. Sommerfeldsche Arbeit. Gött. Nachr. **1914**, 365—403.

N. A. Kent, Five lithium lines and their magnetic separation. Astrophys. Journ. **40**, 337—355, 1914.

T. van Lohuizen, Le phénomène de Zeeman et les séries spectrales. Arch. Musée Teyler. **2**, 33 S., 1914.

N. Lyon, Über die Dispersion der elektrischen Doppelbrechung. Ann. d. Phys. **46**, 753—784, 1915.

O. Murani, Sull' osservazione del fenomeno Zeeman. Rend. Lomb. **47**, 477—488, 1914.

H. Nagaoka and **T. Takamine,** Study of heterogeneous magnetic fields by means of Zeeman effect. Prok. Tok. Math.-Phys. Soc. **8**, 73—79, 1915.

E. Perucca, Sull' azione magnetica della luce. Atti di Torino **50**, 336 bis 353, 1915.

R. Richter, Zeemaneffekt an Chrom, vom ultravioletten bis zum blauen Teil des Spektrums, unter besonderer Berücksichtigung einiger Dissymmetrien. 47 S. Diss. Göttingen 1914.

J. Stark, Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. V. Feinzerlegung der Wasserstoffserie. Gött. Nachr. **1914**, 427—444.

R. J. Strutt, Resonance of sodium vapour in a magnetic field. Nat. **95**, 33, 1915.

W. Voigt, Zur Theorie des Zeemaneffektes in gegen die Kraftlinien geneigten Richtungen. Ann. d. Phys. **47**, 245—269, 1915.

W. Wichern, Experimentelle und theoretische Untersuchungen über die teilweise Polarisation des im Magnetfelde emittierten Lichtes. 43 S. Göttingen 1913.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

B. Alexander, Räumliche Darstellung durch Röntgenstrahlen. Phys. Ztschr. **16**, 141, 1915.

C. G. Barkla, Problems of radiation. Nat. **94**, 671—672, 1915.

W. Barlow, On the interpretation of the indications of atomic structure

presented by crystals when interposed in the path of X-rays. Proc. Roy. Soc. **91**, 1—16, 1914.

W. H. Bragg, The relation between certain X-ray wave-lengths and their absorption coefficients. Phil. Mag. **29**, 407—412, 1915.

P. Debye, Zerstreuung von Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. **46**, 809—823, 1915.

P. Ehrenfest, On interference phenomena to be expected when Röntgen rays pass through a diatomic gas. Proc. Amsterdam **17**, 1184—1190, 1915.

R. M. Field, The use of Röntgen rays in paleontology. Skiagraphy of fossils. Sill. Journ. **39**, 543—550, 1915.

R. Glocker, Interferenz der Röntgenstrahlen und Kristallstruktur. Ann. d. Phys. **47**, 377—428, 1915.

F. v. Hauer, Modell zur Erläuterung der Röntgenstrahlinterferenz. Ztschr. f. Krist. **54**, 458—460, 1915.

E. Hoepner, Eine Zählung der Elektronen, die eine Metallscheibe bei Bestrahlung mit schwachen Röntgenstrahlen emittiert. Ann. d. Phys. **46**, 577—604, 1915.

F. M. Jaeger, On a new phenomenon accompanying the diffraction of Röntgen rays in birefringent crystals. Proc. Amsterdam **17**, 1204 bis 1217, 1915.

H. Kröncke, Über die Messung der Intensität und Härte der Röntgenstrahlen. 55 S. Göttingen 1913.

E. R. Laird, Über die Erzeugung von Röntgenstrahlen durch langsame Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **46**, 605—622, 1915.

J. Laub, Zur Frage nach einem Emissionsgesetze der homogenen Röntgenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 104—108, 1915.

J. Laub, Über die durch Röntgenstrahlen erzeugten Strahlen. Ann. d. Phys. **46**, 785—808, 1915.

H. Moore, On the corpuscular radiation liberated in vapours by homogeneous X-radiation. Proc. Roy. Soc. **91**, 337—345, 1915.

H. Richardson, The absorption in lead of the γ-rays emitted by radium B and radium C. Proc. Roy. Soc. **91**, 396—404, 1915.

C. W. Röntgens grundlegende Abhandlungen über die X-Strahlen. 43 S., Würzburg, C. Kabitzsch, 1915.

R. R. Sahni, The photographic action of α, β and γ rays. Phil. Mag. **29**, 836—841, 1915.

K. Siegl, Lochkameraaufnahmen mit Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. **46**, 1151—1152, 1915.

A. Sommerfeld, Über das Spektrum der Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. **46**, 868—892, 1915.

F. Strieder, Über den Einfluß der Röntgenstrahlen auf die Kondensation des Wasserdampfes nach Versuchen von C. Leibfried und O. Conrad. Ann. d. Phys. **46**, 987—1008, 1915.

O. Thurm, Über die Absorption der primären γ-Strahlung des Radiums. 28 S. Halle 1913.

F. Voltz, Über die Verwendbarkeit des Selens zu Röntgenstrahlenenergiemessungen. Phys. Ztschr. **16,** 209—212, 1915.

E. Wagner, Spektraluntersuchungen an Röntgenstrahlen. I. Ann. d. Phys. **46,** 868—892, 1915.

E. Wagner, Spektraluntersuchungen an Röntgenstrahlen. Nach Versuchen gemeinsam mit J. Brentano. Münch. Ber. **1914,** 329—338.

D. L. Webster, The intensities of *X*-ray spectra. Phys. Rev. **5,** 238—243, 1915.

P. T. Weeks, Some secondary effects from Röntgen rays. Phys. Rev. **5,** 244—248, 1915.

F. G. Wick, Fluorescence of the uranyl salts unter *X*-ray excitation. Phys. Rev. **5,** 418—425, 1915.

L. Zehnder, Eine gefahrlose metallische Röntgenröhre. Ann. d. Phys. **46,** 824—836, 1915.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

H. S. Allen, An atomic model with a magnetic core. Phil. Mag. **29,** 714, bis 724, 1915.

E. C. C. Baly, A theory of chemical reaction and reactivity. Journ. Amer. Chem. Soc. **37,** 979—993, 1915.

W. Barlow, On the interpretation of the indications of atomic structure presented by crystals when interposed in the path of *X*-rays. Proc. Roy. Soc. **91,** 1—16, 1914.

W. Barlow and **W. J. Pope,** Enantiomorphism of molecular and crystal structure. Journ. Chem. Soc. **107,** 700—702, 1915.

A. Bielecki, Gedanken über das periodische System der chemischen Elemente. 31 S. Troppau, Buchholz & Diebel, 1915.

W. H. Bragg, The distribution of the electron in atoms. Nat. **95,** 344, 1915.

R. F. Brunel, A criticism of the electron conception of valence. Journ. Amer. Chem. Soc. **37,** 709—722, 1915.

E. H. Büchner, Die achte Reihe des periodischen Systems. Chem. Weekblad **12,** 336—339, 1915.

A. H. Compton, The distribution of the electrons in atoms. Nat. **95,** 343 bis 344, 1915.

A. C. Crehore, Construction of cubic crystals with theoretical atoms. Phil. Mag. **29,** 750—775, 1915.

P. Debye, Die Konstitution des Wasserstoff-Moleküls. Münch. Ber. **1915,** 1—26.

A. C. Egerton, The physical properties of isotopes. Nat. **95,** 90, 1915.

P. Groth, Zur Kenntnis der Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Kristallstruktur. Ztschr. f. Krist. **54,** 498—504, 1915.

W. D. Harkins and **E. D. Wilson,** The changes of mass and weight involved in the formation of complex atoms. (First paper on atomic structure.) Journ. Amer. Chem. Soc. **37,** 1367—1383, 1915.

W. D. Harkins and **E. D. Wilson,** The structure of complex atoms. The hydrogen-helium system. (Second paper on atomic structure.) Journ. Amer. Chem. Soc. **37,** 1383—1396, 1915.

W. D. Harkins, Recent work on the structure of the atom. (Third paper on atomic structure.) Journ. Amer. Chem. Soc. **37,** 1396—1421, 1915.

G. v. Hevesy u. **F. Paneth,** Zur Frage der isotopen Elemente. Wien. Ber. **123,** 1909—1927, 1914.

H. E. Ives and **O. Stuhlmann** jr., The result of plotting the separation of homologous pairs against atomic numbers instead of atomic weights. Phys. Rev. **5,** 368—372, 1915.

J. Kleiber, Eine Beziehung zwischen den vier physikalischen Größen c, β, δ, E der festen Elemente. Ann. d. Phys. **46,** 1054—1056, 1915.

P. Lenard, Probleme komplexer Moleküle. Teil II. Molekularkräfte und deren elektrische Wirkung; Wasserfallelektrizität. Ber. Heidelb. Akad. **1914,** 28. Abh., 44 S.

P. Lenard, Probleme komplexer Moleküle. Teil III. Oberflächenbeschaffenheit der Flüssigkeiten; Sitz elektrostatischer Ladung; Dampfkondensation. Ber. Heidelb. Akad. **1914,** 29. Abh., 66 S.

F. A. Lindemann, The physical properties of isotopes. Nat. **95,** 7—8, 1915.

F. H. Loring, The cyclic evolution of the chemical elements. Part I. Chem. News **111,** 157—159, 181—182, 1915.

St. Meyer, Magnetisierungszahlen isotoper Stoffe. Wien. Ber. **124,** 187 bis 192, 1915.

F. Sanford, Atomic numbers and atomic charges. Phys. Rev. **5,** 152 bis 158, 1915.

J. Stark, Prinzipien der Atomdynamik. III. Teil. Die Elektrizität im chemischen Atom. 280 S. Leipzig, S. Hirzel, 1915.

T. C. Sutton, Photo-electric constant and atomic heat. Phil. Mag. **29,** 734—736, 1915.

The Svedberg, Eine Methode zur Ermittlung der geometrischen Dissymmetrie der Moleküle. Jahrb. d. Rad. u. El. **12,** 129—146, 1915.

L. Vegard, Remarks regarding the series spectrum of hydrogen and the constitution of the atom. Phil. Mag. **29,** 651—655, 1915.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

E. C. C. Baly, Salts coloured by cathode rays and the molecular force field theory. Chem. News **111,** 85—86, 1915.

E. Briner, Sur le mécanisme de l'action chimique des décharges électriques. Le rôle de l'ionisation. Journ. chim. phys. **13**, 18—22, 1915.

J. N. Collie, H. S. Patterson and **J. Marson,** The production of neon and helium by the electrical discharge. Proc. Roy. Soc. **91**, 30—45, 1914.

C. A. Doremus, A surfacial burn produced by an unknown radiation. Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 549—551, 1915.

A. C. G. Egerton, The analysis of gases after passage of electric discharge. Proc. Roy. Soc. **91**, 180—189, 1915.

R. H. Goddard, On the production of rare gases in vacuum tubes. Science **41**, 682—684, 1915.

A. Koenig, Über die elektrische Aktivierung des Stickstoffs. Ztschr. f. Elektrochem. **21**, 267—286, 1915.

G. Lechner, Über den Einfluß der Stromform auf die chemische Wirkung der stillen elektrischen Entladungen. Ozonbildung. Ztschr. f. Elektrochem. **21**, 309—324, 1915.

W. H. Ross, The use of radioactive substances as fertilisers. (Concluded.) Chem. News **111**, 242—245, 1915.

R. J. Strutt, A chemically active modification of nitrogen, produced by the electric discharge. VI. Proc. Roy. Soc. **91**, 303—318, 1915.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

J. Ch. Ghosh, The influence of an alternating current on electrolysis by a direct current. (Part. II.) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 733—752, 1915.

A. Gutbier, Zur Trennung von Palladium und Zinn durch elektrolytische Abscheidung des Palladiums. Nach Versuchen von C. Fellner und R. Emslander. Ztschr. f. analyt. Chem. **54**, 208—213, 1915.

W. G. Polack, Das anodische Verhalten von alkalischen Borat- und Perboratlösungen. Ztschr. f. Elektrochem. **21**, 253—267, 1915.

T. W. Richards and **F. O. Anderegg,** The complications at the anode in the silver coulometer (voltameter). Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 675 bis 693, 1915.

C. Schall, Elektrolytische Kohlenwasserstoffbildung aus Salzen rein aromatischer Carbonsäuren. Ztschr. f. Elektrochem. **21**, 69—73, 1915.

J. W. Turrentine and **J. M. Olin,** Electrochemical oxidation of hydrazine sulfate and ammonium hydroxide. Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1114 bis 1122, 1915.

T. W. B. Welsh, Anhydrous hydrazine. II. Electrolysis of a solution of sodium hydrazide in anhydrous hydrazine. Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 497—508, 1915.

W. A. Withers and **A. L. Feild,** A conductivity study of the reaction between calcium nitrate and dipotassium phosphate in dilute solution. Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1091—1105, 1915.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

A. Benrath, Photochemische Reaktionen von Verbindungen seltener Elemente. Ztschr. f. wiss. Photogr. **14**, 217—222, 1915.

A. Benrath, Über die Einwirkung des Lichtes auf Chlorwasser. Entgegnung von Herrn H. M. Dawson. Ztschr. f. wiss. Photogr. **14**, 238, 1915.

A. Goldmann, Zur Theorie des Becquerel-Effektes. Ztschr. f. Elektrochem. **21**, 73—80, 1915.

A. Jazdzewski, Über photodynamische Wirkung bei Kombinationen fluoreszierender Stoffe. 24 S. München 1914.

Ch. Jones, On colour sensitised plates. Nat. **94**, 676—677, 701—703, 1915.

A. W. K. de Jong, Action of sunlight on the cinnamic acids. Proc. Amsterdam **17**, 1274—1277, 1915.

C. E. K. Mees, The effect of humidity on the sensitiveness of photographic plates. Astrophys. Journ. **40**, 236, 1914.

J. R. Mourelo, Sur la phototropie des systèmes inorganiques. Système du sulfure de strontium. C. R. **160**, 174—176, 1915.

M. Padoa u. G. Tabellini, Die Temperaturkoeffizienten der phototropischen Umwandlungen. Gazz. chim. ital. **45**, 10—15, 1915.

L. Spencer, Photokinetics of sodium hypochlorite solutions. Part II. Journ. Chem. Soc. **105**, 2565—2577, 1914.

H. Stintzing, Der Einfluß des Lichtes auf kolloide Systeme. Kolloidchem. Beih. **6**, 231—296, 1914.

G. E. Thompson, Photo-active cells with fluorescent electrolytes. Phys. Rev. **5**, 43—52, 1915.

M. Volmer, Photochemische Empfindlichkeit und lichtelektrische Leitfähigkeit. Ztschr. f. Elektrochem. **21**, 113—117, 1915.

E. Warburg, Ozonisierung flüssigen Sauerstoffs durch Bestrahlung. Verh. d D. Phys Ges. **17**, 194—197, 1915.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

A. C. Egerton, The physical properties of isotopes. Nat. **95**, 90, 1915.

G. v. Hevesy u. F. Paneth, Zur Frage der isotopen Elemente. Wien. Ber. **123**, 1909—1927, 1914.

F. A. Lindemann, The physical properties of isotopes. Nat. **95**, 7—8, 1915.

E. Rutherford, Radiations from exploding atoms. Electrician **75**, 363 bis 364, 1915.

19. Strahlung aktiver Stoffe.

F. v. Lerch, Über langsame Veränderungen der β-Strahlung radiumhaltiger Präparate. II. Wien. Ber. **123**, 2117—2156, 1914.

H. Richardson, The absorption in lead of the γ-rays emitted by radium *B* and radium *C*. Proc. Roy. Soc. **91**, 396—401, 1915.

O. Thurm, Über die Absorption der primären γ-Strahlung des Radiums. 28 S. Halle 1913.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

A. Debierne, Expériences sur les émanations radioactives. Ann. de phys. **3**, 18—61, 1915.

A. Debierne, Recherches sur le poids atomique des émanations radioactives. Ann. de phys. **3**, 62—96, 1915.

W. Duane, On the extraction and purification of radium emanation. Phys. Rev. **5**, 311—314, 1915.

E. Ebler u. **W. Bender,** Neue Methoden zur Gewinnung des Radiums aus Uranerzen. Ztschr. f. angew. Chem. **28**, 25—40, 41—48, 1915.

A. C. Egerton, The physical properties of isotopes. Nat. **95**, 90, 1915.

K. Fajans u. **F. Richter,** Das Verhalten der Radioelemente bei Fällungsreaktionen. II. Chem. Ber. **48**, 700—716, 1915.

A. Fleck, The condensation of thorium and radium-emanations. Phil. Mag. **29**, 337—362, 1915.

G. v. Hevesy, Über den Austausch der Atome zwischen festen und flüssigen Phasen. Wien. Ber. **124**, 131—139, 1915.

G. Hofbauer, Die Löslichkeit der Radiumemanation in Alkoholen $(CnH_{2n}+2O)$ und Fettsäuren $(CnH_{2}{}^{n}O_2)$. Wien. Ber. **123**, 2001—2009, 1914.

A. Holmes and **R. W. Lawson,** Lead and the end product of thorium. II. Phil. Mag. **29**, 673—688, 1915.

O. Hönigschmid, Revision des Atomgewichtes des Urans. Wien. Ber. **123**, 1635—1657, 1914.

K. Horovitz u. **F. Paneth,** Über Adsorptionsversuche mit Radioelementen. Wien. Ber. **123**, 1819—1843, 1914. Ztschr. f. phys. Chem. **89**, 513 bis 528, 1915.

Th. R. Merton, On the spectra of ordinary lead and lead of radioactive origin. Proc. Roy. Soc. **91**, 198—201, 1915.

F. Paneth, Über Adsorbierung und Fällung der Radioelemente. Wien. Ber. **123**, 2349—2361, 1914.

21. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

M. Bamberger u. **K. Krüse,** Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols. VI. Jahrb. Geol. Reichsanst. **64**, 189—214, 1914.

M. Bamberger u. **G. Weißenberger,** Über die Radioaktivität von Mineralien. I. Pyromorphite. Wien. Ber. **123**, 2065—2070, 1914.

K. Fuji, Radium emanation in petroleum from Nisiyama oil field in the province of Etigo. Proc. Tok. Math.-Phys. Soc. **8**, 13—14, 1915.

E. Giurgea, Contribution à l'étude de la radioactivité des eaux minérales de Roumaine. Bull. Acad. Roumaine **3**, 54—61, 1914.

D. Isitani, Radioactivity of mineral springs in Miyagi prefecture. Proc. Tok. Math.-Phys. Soc. 8, 15—35, 1915.

L. J. Lassalle, The diurnal variation of the earth's penetrating radiation at Manila, Philippine islands. Phys. Rev. 5, 135—148, 1915.

F. A. Lindemann, The age of the earth. Nat. 95, 203—204, 1915.

St. J. Lloyd, The radium content of water from the Gulf of Mexico. Sill. Journ. 39, 580—582, 1915.

J. H. J. Poole, The average thorium content of the earth's crust. Phil. Mag. 29, 483—389, 1915.

J. C. Sanderson, The radioactive content of certain Minnesota soils. Sill. Journ. 39, 391—397, 1915.

C. E. Stromeyer, The age of the earth. Nat. 95, 259—260, 1915.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

12. Band. Jahr 1915. Heft 4.

Berichte.

Bericht über die Verbreiterung von Spektrallinien.

Von **J. Stark**.

Mit 8 Figuren im Text und auf 1 Tafel.

Inhalt.

I. Literaturverzeichnis.

1) K. Ångström, Einige fundamentale Sätze betreffs der Absorption und der Absorptionsspektren der Gase. Vorläufige Mitteilung. Ark. f. Mat., Astron. och Fys. **4**, 1—13, 1908.
2) E. v. Bahr, Über die Einwirkung des Druckes auf die Absorption ultraroter Strahlung durch Gase. Ann. d. Phys. **29**, 780—796, 1909; **33**, 585—606, 1910.
3) E. v. Bahr, Über die Veränderung von Absorptionslinien durch fremde Gase. Physik. Zeitschr. **12**, 1167—1169, 1911.
4) H. Buisson et Ch. Fabry, Mesures de petites variations de longueurs d'onde par la méthode interférentielle. Journ. de Phys. **9**, 298—316, 1910.
5) H. Buisson u. Ch. Fabry, Sur la temperature des sources de lumière. C. R. **154**, 1349—1351, 1912.
6) H. Buisson u. Ch. Fabry, La largeur des raies spectrales et la théorie cinétique des gaz. Journ. de Phys. **2**, 442—464, 1912.
7) K. Burns, Sur un déplacement des lignes spectrales de certains métaux produit par la présence d'une autre vapeur métallique. C. R. **156**, 1976—1978, 1913.
8) A. Cotton, On Dopplers principle, in connection with the study of the radial velocities of the sun. Astrophys. Journ. **33**, 375—384, 1911.
9) A. J. Dempster, Über die Breite von Spektrallinien. Ann. d. Phys. **47**, 791—808, 1915.
10) H. Ebert, Zur Anwendung des Dopplerschen Prinzipes auf leuchtende Gasmoleküle. Wied. Ann. **36**, 466—473, 1889.
11) J. M. Eder u. E. Valenta, Spektralanalytische Untersuchung des Argons. (Wien. Akad. 11. Juni 1896). Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse, Knapp, Halle a. S. 1904, S. 220—264.
12) J. M. Eder u. E. Valenta, Die Spektren des Schwefels. (Wien. Akad. 3. März 1898). Beiträge usw. S. 269—332.
13) J. M. Eder u. E. Valenta, Über das Funkenspektrum des Kalziums und des Lithiums und seine Verbreiterungserscheinungen. Wien. Akad. 1898. Beiträge zur Photochemie I, 333—344.

14) J. M. Eder u. E. Valenta, Unveränderlichkeit der Wellenlängen im Funken- und Bogenspektrum des Zinks. Wien. Akad. 1903. Beiträge zur Photochemie I, 418—425. Wien. Ber. **112**, 1291—1304, 1903.
15) F. Exner u. E. Haschek, Über die ultravioletten Funkenspektra der Elemente. Wien. Ber. **106**, 1127—1152, 1897.
16) F. Exner u. E. Haschek, Über die ultravioletten Funkenspektra der Elemente. Wien. Ber. **107**, 182—206, 1898.
17) F. Exner u. E. Haschek, Über die Verschiebung der Spektrallinien. Wien. Ber. **116**, 323—341, 1907.
18) Ch. Fabry u. H. Buisson, Sur la largeur des raies spectrales et la production d'interférences à grande différence de marche. C. R. **154**, 1224—1227, 1912.
19) Ch. Fabry u. H. Buisson, Sur la masse des particules qui émettent les deux spectres de l'hydrogène. C. R. **154**, 1500—1502, 1912.
20) Ch. Füchtbauer, Über eine Methode zur Untersuchung von Absorptionslinien mit dem Stufengitter und über die Veränderung von Absorptionslinien durch fremde Gase. Physik. Zeitschr. **12**, 722—725, 1911.
21) Ch. Füchtbauer u. W. Hofmann, Über Maximalintensität, Dämpfung und wahre Intensitätsverteilung von Absorptionslinien des Cäsiums. Physik. Zeitschr. **14**, 1168—1172, 1913; Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 982, 1913.
22) Ch. Füchtbauer u. W. Hofmann, Über Maximalintensität, Dämpfung und wahre Intensitätsverteilung von Serienlinien in Absorption. Ann. d. Phys. **43**, 96—134, 1914.
23) Ch. Füchtbauer u. C. Schell, Methoden zur quantitativen Untersuchung von Absorptionslinien, speziell der Natriumlinien. Physik. Zeitschr. **14**, 1164—1168, 1913; Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 974, 1913.
24) B. Galitzin, Zur Theorie der Verbreiterung von Spektrallinien. Wied. Ann. **56**, 78—99, 1895.
25) Ch. Godfrey, On the application of Fouriers double integrals to optical problems. Phil. Trans. **195 A**, 329—362, 1901.
26) F. Goos, Wellenlängen aus dem Bogenspektrum des Eisens im internationalen System. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **11**, 305—316, 1912.
27) G. L. Gouy, Recherches photométriques sur les flammes colorées. Ann. d. chim. et phys. **18**, 5—101, 1879.
28) E. Haschek, Spektralanalytische Studien. Wien. Ber. **110**, 181—203, 1901.
29) E. Haschek and H. Mache, Pressure in the spark. Astrophys. Journ. **12**, 50—51, 1900.
30) G. A. Hemsalech, Sur les spectres des décharges oscillantes. Journ. de Phys. **8**, 652—660, 1899; **9**, 437—444, 1900.
31) W. J. Humphreys, An attempt to find the cause of the width and of the pressure-shift of spectrum lines. Astrophys. Journ. **23**, 233—247, 1906.
32) G. Jaumann, Zur Kenntnis des Ablaufs der Lichtemission. Wied. Ann. **53**, 832—840, 1894.

33) G. Jaumann, Bemerkung zu der Abhandlung über Lichtemission. Wied. Ann. **54**, 178—180, 1895.
34) L. E. Jewell, The coincidence of solar and metallic lines. Astrophys. Journ. **8**, 89—113, 1896.
35) Ch. E. St. John u. H. D. Babcock, A displacement of arc lines not due to pressure. Phys. Rev. **8**, 487—488, 1914.
36) H. Kayser, Die Veränderlichkeit der Wellenlängen in Funkenspektren. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **8**, 308—310, 1905.
37) H. Kayser, Die Konstanz von Wellenlängen von Spektrallinien. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **5**, 304—308, 1907.
38) Ch. Keller, Über die angebliche Verschiebung von Funkenlinien. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **4**, 207—232, 1906.
39) N. A. Kent, On the effect of circuit conditions upon wave-lengths of spark lines. Astrophys. Journ. **17**, 286—299, 1903.
40) N. A. Kent, Variability of wave-length in the lines of spark spectra. Astrophys. Journ. **22**, 182—198, 1905.
41) N. A. Kent u. A. H. Avery, Wave-lengths of titanium $\lambda\lambda$ 3900 and 3913 in arc and spark. Astrophys. Journ. **27**, 70—77, 1908.
42) A. S. King, The tube-arc spectrum of iron and a comparison with dissymmetries in spark spectra. Astrophys. Journ. **41**, 373—394, 1915.
43) P. P. Koch, Über die Messung der Intensitätsverteilung in Spektrallinien. II. Die Eliminierung des Apparateinflusses und die Bestimmung der wahren Intensitätsverteilung. Ann. d. Phys. **42**, 1—29, 1913.
44) R. Ladenburg u. F. Reiche, Über selektive Absorption. Ann. d. Phys. **42**, 181—209, 1913.
45) R. Ladenburg u. F. Reiche, Sur la répartition de l'énergie dans les raies *D* du sodium. C. R. **158**, 1788—1790, 1914.
46) F. Lippich, Über die Breite der Spektrallinien. Pogg. Ann. **139**, 465 bis 479, 1870.
47) E. Lommel, Theorie der Absorption und Fluoreszenz. Wied. Ann. **3**, 251—283, 1878.
48) E. Lommel, Zur Theorie der Fluoreszenz. Wied. Ann. **25**, 643—655, 1885.
49) E. Lommel, Verbreiterung der Spektrallinien, kontinuierliches Spektrum, Dämpfungskonstante. Wied. Ann. **56**, 741—745, 1895.
50) H. A. Lorentz, Over de absorptie- en emissiebanden van gasvormige lichamen. Versl. Ak. Amsterdam **14**, 518—533, 577—581, 1906.
51) W. C. Mandersloot, Breedte van spectrallijnen, Diss. Utrecht 1914; Breite von Spektrallinien. Jahrb. d. Rad. u. El. **13**, 1, 1916.
52) A. A. Michelson, On the application of interference methods to spectroscopic measurements. II. Phil. Mag. **34**, 280—299, 1892.
53) A. A. Michelson, On the broadening of spectral lines. Astrophys. Journ. **2**, 251—263, 1895.
54) G. W. Middlekauff, The effect of capacity and selfinduction upon wave-length in the spark spectrum. Astrophys. Journ. **21**, 116—123, 1905.
55) J. F. Mohler, Pressure in the electric spark. Astrophys. Journ. **10**, 202—206, 1899.

56) L. Pfaundler, Über die Anwendung des Dopplerschen Prinzips auf die fortschreitende Bewegung der Gasmoleküle. Wien. Ber. **76**, 852 bis 858, 1877.

57) J. Plücker u. J. W. Hittorf, On the spectra of ignited gases and vapours, with especial regard to the different spectra of the same elementary gaseous substance. Phil. Trans. **155**, 1—29, 1865. Barth, Leipzig 1904.

58) Rayleigh, Note on a natural limit to the sharpness of the spectral lines. Nat. **8**, 474—475, 1873.

59) Rayleigh, On the limit to interference when light is radiated from moving molecules. Phil. Mag. **27**, 298—304, 1889.

60) Rayleigh, On the interference bands of approximately homogenous light; in a letter to Prof. A. Michelson. Phil. Mag. **34**, 407—411, 1892.

61) Rayleigh, On the influence of collisions and of the motion of molecules in the line of sight upon the constitution of a spectrum line. Proc. Roy. Soc. **76** A, 440—444, 1905.

62) F. Reiche, Über die Emission, Absorption und Intensitätsverteilung von Spektrallinien. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 3—21, 1913.

63) O. W. Richardson, A theory of the displacement of spectral lines produced by pressure. Phil. Mag. **14**, 557—578, 1907.

64) R. Rossi, The widening of the hydrogen lines by high pressures. Astrophys. Journ. **34**, 299—302, 1911.

65) R. Rossi, The widening of the hydrogen lines in the spark spectrum. Astrophys. Journ. **40**, 232—235, 1914.

66) O. Schönrock, Über die Breite der Spektrallinien nach dem Dopplerschen Prinzip. Ann. d. Phys. **20**, 995—1016, 1906.

67) O. Schönrock, Zur Abhängigkeit der Breite der Spektrallinien vom Druck. Ann. d. Phys. **22**, 209-226, 1907.

68) J. Stark, Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. VI. Polarisierung und Verstärkung einer Serie. Ann. d. Phys. **48**, 210—235, 1915.

69) J. Stark u. H. Kirschbaum, Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. IV. Linienarten, Verbreiterung. Ann. d. Phys. **43**, 1017—1047, 1914.

70) W. Steubing, Fluoreszenz und Ionisierung des Quecksilberdampfs. Physik. Zeitschr. **10**, 787—793, 1909.

71) J. J. Thomson, A theory of the widening of lines in spectra. Proc. Cambr. Soc. **13**, 318—321, 1906.

72) W. Voigt, Über das Gesetz der Intensitätsverteilung innerhalb der Linien eines Gasspektrums. Münch. Ber. **42**, 603—620, 1912.

73) W. Voigt, Über die Intensitätsverteilung innerhalb einer Spektrallinie. Physik. Zeitschr. **14**, 377—381, 1913.

74) E. Warburg, Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen. V. Absorption ultravioletter Strahlung durch Sauerstoff. Berl. Ber. 1915, 230—242.

75) G. Wendt, Seriengesetze der Verbreiterung von Spektrallinien. Ann. d. Phys. 45, 1257—1264, 1914.
76) R. W. Wood, Absorption, Fluoreszenz, magnetische Rotation und anomale Dispersion des Quecksilberdampfes. Physik. Zeitschr. 10, 466—471, 1909.
77) R. W. Wood, Über die Schwächung der Fluoreszenz von Jod- und Bromdampf durch andere Gase. Verh. d. D. Phys. Ges. 13, 72—77, 1911.
78) F. Zöllner, Über den Einfluß der Dichtigkeit und Temperatur auf die Spektra glühender Gase. Pogg. Ann. 142, 88—111, 1871.

II. Übersicht über Ursachen der Linienverbreiterung.

1. Einleitung.

Die Verbreiterung von Spektrallinien ist seit etwa 45 Jahren der Gegenstand theoretischer und experimenteller Forschung. Es sind in dieser Zeit mehr als 80 Arbeiten über sie veröffentlicht worden. Beim Lesen einer der neueren Arbeiten wird man indes bald gewahr, daß über die Deutung beobachteter Verbreiterungen noch keine Übereinstimmung zwischen verschiedenen Forschern besteht; auch macht die Unordnung in dem experimentellen Material über Linienverbreiterung keinen erfreulichen Eindruck. Der langsame Fortschritt der Forschung auf diesem Gebiet hat, wie man beim Sichten der Literatur bald merkt, zwei Gründe: einmal gibt es verschiedene Ursachen der Linienverbreiterung, so daß diese je nach den Versuchsbedingungen verschiedenen Gesetzen folgt; sodann ist die Ursache der am öftesten beobachteten und größten Verbreiterungen von Linien im Lichtbogen und Funken erst in neuerer Zeit erkannt und experimentell begründet worden. Nachdem nämlich einmal der Nachweis geführt war, daß die Frequenz von Spektrallinien durch ein äußeres elektrisches Feld in erheblichem Maße geändert werden kann, lag die Anwendung dieser Erscheinung auf die Verbreiterung von Spektrallinien nahe. So habe ich im Anschluß an die Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf verschiedene Linienarten (69) die Verbreiterung von Spektrallinien, welche durch große Strom- oder Ionendichte bewirkt wird, auf die Wirkung der zwischenmolekularen elektrischen Felder zurückgeführt, innerhalb deren unter den in Betracht kommenden Bedingungen der größere Teil der Linienintensität emittiert wird. Und ich habe auch diese Deutung der Linienverbreiterung infolge großer Stromdichte durch den Hinweis auf das übereinstimmende Verhalten von Serienlinien in ihrer Verbreiterung und elek-

trischen Zerlegung wenigstens plausibel gemacht. Da meine Ausführungen nur als Anhang zu der Untersuchung über den Effekt des elektrischen Feldes gedacht waren, so konnten sie nicht so eingehend gehalten sein, daß das Gebiet der neuen Deutung von Linienverbreiterung genügend deutlich gegen die Gebiete anderer Arten von Verbreiterung abgegrenzt werden konnte. Aus diesem Grunde entstanden, wie ich aus Äußerungen verschiedener Fachgenossen entnehme, Mißverständnisse über den von mir gemeinten Gültigkeitsbereich der neuen Deutung von Linienverbreiterung; so wurde die Ansicht geäußert, ich hätte den Einfluß der Eigenabsorption in der Lichtquelle übersehen oder ich wollte die Verbreiterung infolge der Intensitätsschwankungen durch Stöße leugnen. Um diese Mißverständnisse zu beseitigen und einmal für den Theoretiker und den Beobachter das bis jetzt angehäufte Material über Linienverbreiterung kritisch und übersichtlich darzustellen, habe ich mich entschlossen, den vorliegenden Bericht abzufassen. Und ich hoffe, er wird dem Fortschritt der Forschung etwas nützlich sein, insofern er es dem Beobachter und Theoretiker erleichtert, neue Arbeit so an die bereits geleistete anzuschließen, daß eine Wiederholung vermieden und ein wirklicher Fortschritt erzielt wird.

Daß der Umfang des vorliegenden Berichtes nicht klein ist, wird der erste Eindruck seines Anblickes sein. Und doch habe ich noch nicht das ganze Gebiet der Linienverbreiterung behandelt. Da die in Betracht kommenden Untersuchungen im Ultrarot mehr ein Gebiet für sich bilden, habe ich von ihrer Heranziehung in der Hauptsache abgesehen; wer Auskunft darüber erhalten will, sei auf die ausführliche Arbeit von Mandersloot (51) verwiesen. Ferner gehört nach meiner Ansicht die Erscheinung der Druckverschiebung von Spektrallinien auch zum Gebiet der Linienverbreiterung; ich habe indes von ihrer Behandlung in diesem Bericht ebenfalls abgesehen; da ihr eine große theoretische Bedeutung beigemessen wurde und die über sie vorliegende Literatur sehr umfangreich ist, erscheint es zweckmäßig, ihr einen besonderen Bericht zu widmen. Weiter habe ich meinen Bericht nicht auf diejenige Verbreiterung von Spektrallinien insbesondere von Bandenlinien ausgedehnt, welche in der chemischen Konstitution von Molekülen begründet ist oder durch die Änderung des Aggregatzustandes bedingt wird. Endlich habe ich diejenigen theoretischen Arbeiten nur kurz in diesem einleitenden Abschnitt behandelt, welche Verbreiterungen zum Gegenstand haben, die wenigstens bis jetzt noch nicht in der Erfahrung nachgewiesen werden konnten.

2. Ursachen von Linienverbreiterungen, die experimentell nicht nachgewiesen sind.

Wenn ein elektrisches Schwingungszentrum, ein Elektron, infolge seiner Beschleunigung Licht ausstrahlt, so erfahren seine Schwingungen infolge dieser Ausstrahlung von Energie notwendig eine Dämpfung. Sie und die ausgestrahlten Lichtschwingungen sind darum, streng genommen, keine reinen Sinusschwingungen mehr mit konstanter Amplitude, vielmehr ist ihre Amplitude die bekannte Exponentialfunktion der Zeit. Stellt man darum für eine Linie die Emission eines Aggregates von Elektronen, deren Schwingungen nur durch Strahlung gedämpft sind, nach dem Fourierschen Lehrsatz als eine Reihe überlagerter reiner Sinusschwingungen dar, so fügen sich deren Frequenzen und Intensitäten zu einer verbreiterten Linie zusammen. Auf die Dämpfung durch Ausstrahlung ist schon früh, z. B. von Galitzin (24), hingewiesen worden. Indes ist auch bald von verschiedenen Seiten ihr geringer Betrag bemerkt worden. So hat zuerst M. Abraham[1]) später auch H. A. Lorentz (50) und W. C. Mandersloot (51) auf theoretischem Wege den Nachweis geführt, daß die Strahlungsdämpfung, welche ein schwingendes Elektron für sich allein erfährt, so klein ist, daß sich aus ihr nur eine bisher experimentell nicht beobachtbare Verbreiterung ergibt. Daß diese theoretische Folgerung wenigstens in vielen Fällen der Wirklichkeit entspricht, geht aus den Beobachtungen von Fabry und Buisson (18) über die Verbreiterung von Linien der Edelgase bei niedriger Temperatur hervor. Obwohl diese an sich schon sehr klein ist, kann sie doch noch restlos aus der thermischen Bewegung der Linienträger erklärt werden; es ist also neben der Verbreiterung aus diesem Grunde diejenige durch Strahlungsdämpfung noch unmerklich klein.

Die gleichen Versuche sprechen auch gegen das merkliche Vorkommen einer Verbreiterung, welche F. Reiche (62) als möglich erwähnt hat. Wenn nämlich durch inneratomische Vorgänge die Schwingungen eines emittierenden Elektrons ähnlich unregelmäßig gestört würden wie durch Stöße benachbarter Moleküle, so würde eine ähnliche Verbreiterung durch störende Stöße zurückbleiben, falls die sekundliche Zahl der störenden Stöße benachbarter Moleküle auf ein emittierendes Atom durch Erniedrigung des Druckes und der Temperatur unmerklich klein gemacht wird. Die Beobachtungen von

1) M. Abraham, Elektromagnetische Theorie der Strahlung, S. 70, B. G. Teubner, Leipzig 1905.

Fabry und Buisson lassen indes keinen Raum für eine derartige Verbreiterung.

Eben diese Beobachtungen und auch diejenigen von A. A. Michelson (52) schließen auch aus, daß eine Verbreiterung durch Ungleichartigkeit der emittierenden Atome eines Aggregats in merklichem Betrage vorhanden ist. Es ist ja denkbar, worauf bereits Michelson (53) hinweist, und nach Entdeckung der Radioaktivität liegt ein solcher Gedanke noch näher, daß die Atome eines Elementes nicht alle genau den gleichen Zustand, also nicht genau die gleichen optischen Frequenzen haben. Wäre dies der Fall, so würde ein Aggregat derartiger Atome nicht scharfe, sondern mehr oder minder verbreiterte Spektrallinien auch bei niedriger Temperatur und kleinem Druck haben. Die wirklich beobachteten Verbreiterungen lassen sich indes restlos ohne diese Annahme erklären.

Humphreys (31) hat eine Ursache von Linienverbreiterung in der magnetischen Einwirkung von Seite benachbarter Moleküle auf die Linien eines Trägers gesucht. Da ein äußeres magnetisches Feld Spektrallinien in mehrere Frequenzen zu zerlegen vermag, so ist dies in der Tat auch von dem elementaren magnetischen Feld eines Atoms zu erwarten, wenn sich in ihm ein emittierender Linienträger befindet, und da die Linienträger eines Aggregats in elementaren magnetischen Atomfeldern von allen möglichen Stärken vorkommen werden, so dürfen wir eine Linienverbreiterung aus diesem Grunde erwarten. Die Frage ist indes, ob eine Verbreiterung dieser Art neben Verbreiterungen anderer Art merkbar ist, dies scheint aber nach den bisherigen Erfahrungen nicht der Fall zu sein. Die Verbreiterungen nämlich, welche sich bei höherem Druck im Lichtbogen und Funken beobachten lassen, zeigen ihrer Größe und Art nach für verschiedene Linien keine Übereinstimmung mit dem Zeeman-Effekt. Linien der ersten und der zweiten Nebenserie, welche der Größe nach angenähert denselben Zeeman-Effekt zeigen, oder Linien derselben Serie, welche denselben Zeeman-Effekt aufweisen, sind beträchtlich verschieden verbreitert. Die beobachteten Verbreiterungen der Linien verschiedener Elemente sind zudem, wie es scheint, unabhängig davon, ob deren Atome para- oder diamagnetisch sind.

B. Galitzin (24) hat eine Ursache der Linienverbreiterung in der wechselseitigen Einwirkung der Linienträger aufeinander als elektromagnetische Strahler gesucht. Er betrachtet die Schwingungszentren des Lichtes in den Atomen als elektromagnetische Resonatoren von bestimmter Kapazität und Selbstinduktion, nimmt zwei derselben als ein-

ander so nahe an, daß sie miteinander durch wechselseitige Induktion gekoppelt sind, und folgert hieraus in der bekannten Weise das Auftreten zweier Frequenzen an Stelle der ungeänderten Frequenz der entfernten Strahler und somit eine Linienverbreiterung für alle möglichen wechselseitigen Abstände gleichartiger Strahler in einem Aggregat. Eine im Prinzip gleiche Theorie der Linienverbreiterung hat neuerdings J. J. Thomson (71) skizziert. Er geht von der Annahme aus, ein emittierendes Elektron sei außer der rücktreibenden Kraft von Seite seines eigenen Atoms noch einer elektrischen oder magnetischen Kraft von Seite eines gleichperiodischen Elektrons in einem benachbarten gleichartigen Träger unterworfen, also mit einem gleichartigen Strahler elektromagnetisch gekoppelt. Galitzin und Thomson machen hierbei noch die Annahme, daß die zwei elektromagnetisch gekoppelten Strahler einen zeitlich konstanten Abstand haben. Dies ist indes in den Fällen des Lichtbogens und Funkens sicher nicht richtig. Wenn nun auch zweifellos eine Verbreiterung durch Strahlerkoppelung möglich ist und es Fälle geben mag, in denen sie sich neben Verbreiterungen anderer Art bemerkbar machen mag, so liegt sie doch in den Fällen, für welche sie von Thomson und Galitzin gedacht ist, nämlich für die meisten Linienverbreiterungen im Lichtbogen und Funken nicht vor. In diesen Fällen läßt sie nämlich die weiter unten in Abschnitt 16 besprochenen Seriengesetze der Verbreiterung ungeklärt. Der Grund, warum in diesen Fällen die Verbreiterung durch Strahlerkoppelung sich nicht bemerkbar macht, ist wohl darin zu suchen, daß die spez. Strahlerzahl zu klein, also der mittlere wechselseitige Abstand zweier gleichartiger Strahler zu groß ist. Bei größerer spez. Strahlerzahl mag die Verbreiterung durch Strahlerkoppelung merklich groß werden. Es ist dann zweifellos die Eigenabsorption in der Lichtquelle und die durch sie bedingte Vergrößerung der Verbreiterung erheblich; bevor also die von Thomson gegebenen Formeln an sachgemäß ausgewählten Beobachtungen geprüft werden können, müssen sie hinsichtlich des Einflusses der Absorption ergänzt werden.

Eine der vorstehenden ähnliche Theorie hat O. W. Richardson (63) entworfen. Er nimmt an, daß ein emittierendes Atom A in einem benachbarten Atom B von anderer Art erzwungene Schwingungen hervorruft und daß diese rückwirkend die Schwingungen von A beeinflussen. So will Richardson in erster Linie die Druckverschiebung von Spektrallinien erklären, nebenbei ihre gleichzeitige Verbreiterung. Von dem Vergleich dieser Theorie mit der Erfahrung gilt dasselbe wie für die Galitzin-Thomsonsche Theorie.

F. Exner und E. Haschek (17) haben einen Grund für die Änderung der Intensitätsverteilung in Spektrallinien mit den Versuchsbedingungen darin gesucht, daß das Intensitätsverhältnis der Komponenten einer Linie in der Feinstruktur mit den Versuchsbedingungen sich ändern und so eine Verschiebung des Intensitätsgipfels der Linie bei ungenügender Auflösung derselben eintreten könne. Es soll nicht geleugnet werden, daß derartige Fälle vorkommen; indes sind sie doch wohl nur Ausnahmen. Die meisten vorkommenden Verbreiterungen sind größer als einer Feinstruktur von Linien entspricht und in sehr vielen Fällen steht es fest, daß Linien, welche unter gewissen Umständen verbreitert und verschoben sind, einfach sind.

3. Experimentell nachgewiesene Ursachen von Linienverbreiterung.

Gemäß dem Dopplerschen Prinzip tritt eine Verschiebung der Wellenlänge eines Schwingungszentrums ein, wenn dieses in der Sehlinie des Beobachters eine Geschwindigkeit relativ zu diesem besitzt; die Änderung der Wellenlänge ist proportional der Geschwindigkeit. Nach unserer Auffassung von dem thermischen Zustand eines Gases besitzen seine Moleküle in allen möglichen Richtungen Schubgeschwindigkeiten von allen möglichen Werten; das gleiche gilt darum auch von den mit ihnen fest verbundenen Emissions- oder Absorptionszentren von Spektrallinien. Somit dürfen wir infolge der thermischen Bewegung der Moleküle eines Gases eine symmetrische zweiseitige Verbreiterung der Spektrallinien ihrer Schwingungszentren erwarten. Diese Art von Verbreiterung ist im folgenden kurz „thermokinetisch" genannt. Gleich hier sei auf einen Punkt hingewiesen, der weiter unten im Anschluß an die thermokinetische Verbreiterung näher besprochen wird; es ist dies der Einfluß der thermischen Drehbewegung der Moleküle auf die Breite ihrer Spektrallinien; unter gewissen Voraussetzungen ist ein solcher Einfluß zu erwarten, bis jetzt aber noch nicht mit Sicherheit experimentell nachgewiesen worden.

Eine zweite Art von Linienverbreiterung, welche wie die thermokinetische experimentell nachgewiesen ist, hat ihren Ursprung in den Intensitätsschwankungen, welche eine Linie von bestimmter Frequenz beim Durchtritt ihres Trägers durch das die Schwingungen störende Kraftfeld eines benachbarten Moleküls erfährt. Diese Art von Verbreiterung sei „molstößlich" genannt. Sie tritt ohne merklichen Betrag der nachstehenden dritten Art von Verbreiterung auf, wenn die mittlere Zeitdauer der Emission oder Absorption des einzelnen

Trägers innerhalb des Kraftfeldes eines benachbarten Moleküls klein ist verglichen mit der Zeitdauer der Schwingungen außerhalb des störenden Kraftfeldes auf der mittleren freien Weglänge des Linienträgers.

Wird die Zeitdauer der innerfeldlichen Schwingungen von der Ordnung der Zeitdauer der außerfeldlichen oder größer als diese, so macht sich neben der molstößlichen Verbreiterung als dritte Art die „molelektrische" bemerkbar. Diese rührt, wie weiter unten nachgewiesen wird, von der Frequenzänderung her, welche die Linie eines Trägers von Seite des oberflächlichen elektrischen Feldes benachbarter Moleküle, insbesondere von Seite benachbarter Ionen erfährt. Diese Frequenzänderung nimmt entsprechend den verschiedenen Werten der Molekülabstände mit den zwischenmolekularen elektrischen Feldstärken in einem Molekülaggregat eine stetige Reihe von Werten an und führt somit zu einer Linienverbreiterung.

Auf die thermokinetische, molstößliche und molelektrische Verbreiterung lassen sich fast alle beobachteten Verbreiterungen zurückführen. Außer ihnen beeinflußt in vielen Fällen die Intensitätsverteilung in einer Linie ein Vorgang, welcher für sich selbst eine Linie nicht zu verbreitern, sondern eine bereits vorhandene Verbreiterung nur zu vergrößern vermag. Es ist dies die Eigenabsorption emittierter Spektrallinien in ihrer Lichtquelle. Sie ist aus diesem Grunde weiter unten ebenfalls ausführlich zu behandeln.

III. Thermokinetische Verbreiterung.

4. Theorie der thermokinetischen Verbreiterung.

F. Lippich (46) war der erste, welcher in der thermischen Bewegung leuchtender Moleküle gemäß dem Dopplerschen Prinzip eine Ursache der Linienverbreiterung erkannte. Unabhängig von ihm kamen Rayleigh (58) und L. Pfaundler (56) auf denselben Gedanken.

Es seien λ_0 die Wellenlänge, N_0 die Frequenz einer Spektrallinie für den Fall, daß ihr Träger (Atom oder Molekül) relativ zum Beobachter ruht; c sei die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes. Besitzt der Träger der Spektrallinie relativ zum Beobachter die Schubgeschwindigkeit v_s parallel der Sehachse des Beobachters, so erscheint diesem als Frequenz der Spektrallinie

$$N = N_0\left(1 - \frac{v_s}{c}\right),$$

als Wellenlänge

$$\lambda = \lambda_0 \left(1 + \frac{v_s}{c}\right),$$

wobei vorausgesetzt ist, daß v_s klein ist gegen c.

Ein Aggregat von leuchtenden Gasmolekülen besitze nun ein nur wenig von 1 verschiedenes Brechungsverhältnis, seine Dicke längs der Achse der Sehlinie des Beobachters und die spez. Zahl der die betrachtete Spektrallinie emittierenden Träger sei so klein, daß das Licht der Spektrallinie beim Durchlaufen des Aggregates keine merkliche Absorption erfährt. Das Aggregat der Moleküle befinde sich im thermischen Gleichgewicht, habe also eine bestimmte absolute Temperatur. Gemäß der kinetischen Gastheorie kommen dann in ihm Schubgeschwindigkeiten von allen möglichen Achsen und Größen vor. Die Zeichen für die Komponenten der Schubgeschwindigkeit nach drei rechtwinkligen Koordinatenachsen seien ξ, η, ζ. Es ist dann die spez. Anzahl der Moleküle $d\nu$, deren Geschwindigkeiten zwischen den Grenzen ξ, η, ζ und $\xi + d\xi$, $\eta + d\eta$, $\zeta + d\zeta$ liegen

$$d\nu = \nu \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}{2kT}} d\xi\, d\eta\, d\zeta,$$

worin ν die Gesamtzahl der Moleküle in der Volumeneinheit, m das Molekulargewicht, $k = 1{,}346 \cdot 10^{-16}$ Erg $\times$ Grad^{-1} ist.

Denken wir uns die Sehlinie des Beobachters einer Spektrallinie der Moleküle in die ξ-Achse gelegt, so bewirkt nur die ξ-Komponente der vorkommenden Geschwindigkeiten eine Frequenzänderung gemäß dem Dopplerschen Prinzip, es wird somit

$$dN = N_0 \frac{d\xi}{c}.$$

Um die Intensitätsverteilung in dem Frequenzenbereich der von dem Aggregat ausgesandten Spektrallinie zu berechnen, wollen wir voraussetzen, daß die mittlere Intensität aller Moleküle dieselbe ist. Innerhalb des Frequenzbereiches dN sei die Intensität proportional idN, worin i eine Funktion von N ist. Andererseits ist die Intensität in diesem Bereich proportional der Zahl der Moleküle, deren Geschwindigkeiten zwischen ξ und $\xi + d\xi$ liegen; denn ihnen allen ist der Bereich der Frequenzänderung $dN = N_0 \frac{d\xi}{c}$ eigentümlich. Diese Molekülzahl ist $d\nu = Ce^{-\beta\xi^2} d\xi$, wo C und β Proportionalitätsfaktoren sind. Es gilt also

$$i\,dN = i N_0 \frac{d\xi}{c} = a\,d\nu = aCe^{-\beta\xi^2} d\xi.$$

Hieraus folgt (b Proportionalitätsfaktor)

$$i = b\,e^{-\beta\xi^2}$$

oder

$$i = b\,e^{-\beta(N - N_0)^2 \frac{c^2}{N_0^2}}$$

oder

$$i = b\,e^{-\beta\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda}\right)^2 \lambda_0^2 c^2}.$$

Die vorstehende Formel hat in sehr knapper Darstellung zuerst Rayleigh (59) abgeleitet. Eine ausführliche mathematische Behandlung der thermokinetischen Linienverbreiterung im Zusammenhang mit dem Fourierschen Theorem hat später Ch. Godfrey (25) veröffentlicht. Er kam bei Berücksichtigung der molekularen Zusammenstöße zu einem etwas anderen Resultat als Rayleigh; dieser (61) klärte den Widerspruch aus einer fehlerhaften Überlegung Godfreys auf.

Zur Prüfung der Frage, ob die Intensitätsverteilung einer Spektrallinie einem Exponentialgesetz von der Form

$$i = e^{-\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}\right)^2 \lambda_0^2 c^2}$$

folgt, läßt sich die Ermittlung der sogenannten Halbweite der Linie benützen, welche sich aus diesem Verteilungsgesetz berechnet. Die Halbweite einer Linie läßt sich andererseits aus der sogenannten Sichtbarkeit der Interferenzfransen ermitteln, welche mit dem Licht der Linie an einer Luftschicht zwischen zwei Glasplatten, so in dem Interferometer von Michelson oder von Fabry und Perot erhalten werden. Die Berechnung der Halbweite und der Sichtbarkeit ist in vortrefflicher Weise von O. Schönrock (66) durchgeführt worden. Seine Formeln haben auch Fabry und Buisson benutzt. Aus diesem Grunde sei der hierher gehörige Abschnitt der Abhandlung Schönrocks im folgenden unverändert wiedergegeben.

„Läßt man die Annahme, daß alle Molekeln gleiche Geschwindigkeit haben, fallen und geht bei der Berechnung von dem Maxwellschen Geschwindigkeits-Verteilungsgesetze aus, so gelangt man nach Lord Rayleigh zu der folgenden Intensitätsverteilung in der Spektrallinie, wobei für λ_0 die Intensität $i = 1$:

$$i = e^{-\beta\lambda_0^2 c^2 n^2}. \tag{2}$$

In dieser Exponentialfunktion ist die Größe β mit der mittleren Geschwindigkeit $\bar{q}$ eines Moleküls durch die Beziehung:

$$\bar{q} = \frac{2}{\sqrt{\pi\beta}} \tag{3}$$

verbunden, während n die Änderung der reziproken Wellenlänge bezeichnet, d. h.

$$n = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \tag{4}$$

ist. Trägt man als Abszissen die Werte für n, als Ordinaten die i auf, so erhält man eine Intensitätskurve von der Form der nachstehenden Figur.

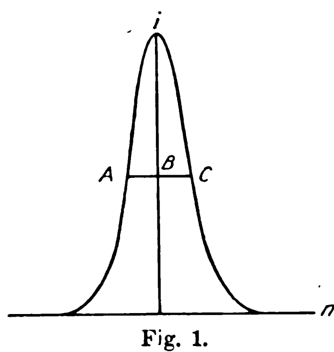


Fig. 1.

Zur experimentellen Prüfung der Gleichung (2) können Interferenzversuche dienen. Man denke sich Haidingersche Interferenzringe erzeugt, jedoch auf solche Weise, daß in jedem Punkte des Gesichtsfeldes nur zwei Strahlenbüschel von gleicher Intensität interferieren, wie dies beim Michelsonschen Interferometer zutrifft oder auch praktisch der Fall ist, wenn z. B. mit einer von unversilberten Glasflächen begrenzten Luftplatte im reflektierten Licht bei kleinen Einfallswinkeln gearbeitet wird. Bezeichnet man dann die in der Mitte eines dunklen Interferenzstreifens vorhandene Intensität mit I_1, diejenige in der Mitte des benachbarten hellen Streifens mit I_2, so wird als Sichtbarkeit V der Interferenzen das Verhältnis

$$V = \frac{I_2 - I_1}{I_2 + I_1} \tag{5}$$

definiert, welches experimentell bestimmt werden kann.

Die beiden interferierenden Strahlenbündel mögen den Wegunterschied X besitzen, der also bei Benutzung einer Luftplatte gleich ihrer doppelten Dicke gesetzt werden kann. Alsdann ergibt sich für V theoretisch der Wert

$$V = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} i \,\mathrm{con}\,(2\pi n X)\, dn}{\int_{-\infty}^{+\infty} i\, dn}, \tag{6}$$

woraus mit Hilfe der Gleichungen (2) und (3)

$$V = e^{-\frac{\pi^2 X^2}{\beta \lambda_0^2 c^2}} = e^{-\frac{\pi^2 X^2 (\overline{q})^2}{4 \lambda_0^2 c^2}} \tag{7}$$

folgt.

Um den Vergleich zwischen den wirklich beobachteten und theoretisch berechneten Werten von V, die eine Funktion von X sind, möglichst einfach zu gestalten, kann man nach Michelson[1]) den Begriff der Halbweite einer Spektrallinie einführen. Ähnlich wie nach Gleichung (2) $i = 1$ für $n = 0$ ist, ergibt sich nach Gleichung (7) $V = 1$ für $X = 0$, wie es ja auch sein muß, da bei kleinen Gangunterschieden praktisch die Minima vollständige sind, d. h. in Gleichung (5) $I_1 = 0$ ist, auch wenn das Licht völlig homogen ist. Nun sei

$$i = \frac{1}{2} \text{ für } n = n_1$$

$$V = \frac{1}{2} \text{ für } X = X_1,$$

dann lassen sich die Gleichungen (2) bzw. (7) in der Form schreiben:

$$i = 2^{\frac{-n^2}{n_1^2}}, \tag{8}$$

$$V = 2^{\frac{-X^2}{X_1^2}}. \tag{9}$$

Durch die Größe $n_1 = AB = BC$ (Figur) wird demgemäß die ganze Intensitätsverteilung in der Spektrallinie gegeben. Beobachtet man aber X_1, so läßt sich daraus n_1 folgendermaßen berechnen. Die Gleichungen (2) und (8) logarithmiere man für die Basis e:

$$l\,i = -\beta \lambda_0^2 c^2 n^2 = \frac{-n^2}{n_1^2}\, l\,2$$

$$\beta \lambda_0^2 c^2 = \frac{l\,2}{n_1^2}. \tag{10}$$

Dann wird nach Gleichung (7)

$$V = e^{-\frac{\pi^2 X^2 n_1^2}{l\,2}}. \tag{11}$$

Durch Logarithmieren der Gleichungen (11) und (9) erhält man schließlich

$$l\,V = -\frac{\pi^2 X^2 n_1^2}{l\,2} = -\frac{X^2}{X_1^2}\, l\,2, \tag{11a}$$

$$n_1 = \frac{l\,2}{\pi X_1}. \tag{12}$$

---

1) Albert A. Michelson, Phil. Mag. (5) **34**, 280, 1892.

Die in Wellenlängen ausgedrückte Größe $AB = BC$ heiße nun die Halbweite der Linie [1]). Zu n_1 gehöre λ_1, d. h. es sei nach Gleichung (4)

$$n_1 = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1}, \tag{13}$$

dann wird, wenn man bedenkt, daß δ sehr klein gegen λ_0 ist, und noch Gleichung (12) berücksichtigt

$$\delta = \lambda_1 - \lambda_0 = (\lambda_1 - \lambda_0) \frac{\lambda_0^2}{\lambda_0 \lambda_1} = n_1 \lambda_0^2 = \frac{l 2 \lambda_0^2}{\pi X_1} = \frac{0{,}22064 \lambda_0^2}{X_1}. \tag{14}$$

Nach dieser Gleichung findet man aus X_1 die beobachtete Halbweite δ.

Aus Gleichung (10) folgt mit Hilfe von Gleichung (3)

$$n_1^2 = \frac{\pi l 2 (q)^2}{4 \lambda_0^2 c^2}, \tag{15}$$

also nach Gleichung (14)

$$\delta = n_1 \lambda_0^2 = \frac{q \lambda_0^2 \sqrt{\pi l 2}}{2c}. \tag{16}$$

Da die Gastheorie

$$(q)^2 = \frac{8}{3\pi} q^2 \tag{17}$$

lehrt, so wird Gleichung (16)

$$\delta = \frac{\lambda_0}{c} \sqrt{\frac{2 l 2}{3}} \sqrt{q^2}. \tag{18}$$

Nun lautet die allgemeine Zustandsgleichung eines idealen Gases, wenn p den Druck, ϱ die auf Wasser von 4^0 bezogene Dichte, T die absolute Temperatur, m das Molekulargewicht (für Sauerstoff gleich 32) und R die absolute Gaskonstante bezeichnet,

$$p = \frac{R \varrho T}{m}. \tag{19}$$

---

1) Um Lesern, die auf die Originalarbeiten Michelsons zurückgehen wollen, viel Mühe zu ersparen, sei bemerkt, daß dieser in der auch hier noch heranzuziehenden Abhandlung in Astrophys. Journ. 2, p. 251, 1895 bei den Rechnungen mit δ die doppelte Halbweite, d. h. die Weite AC bezeichnet; dagegen sind wieder in seiner Fig. 2 nicht die Weiten, wie im Texte angegeben, sondern die Halbweiten eingetragen, wie mit Sicherheit aus der Kurve für H und auch für Li zu schließen ist. Für die anderen Elemente dürfen übrigens aus dieser Figur keine Halbweiten bei kleinen Drucken entnommen werden, da an dieser Stelle die Wiedergabe der Zeichnung ziemlich ungenau ausgefallen ist. Dieser Anmerkung entsprechend sind auch in Kaysers Spektroskopie 2, S. 314 u. 315 zu verbessern.

Aus dieser Gleichung und der durch die Gastheorie gegebenen Beziehung

$$p = \frac{1}{3} \varrho \overline{q^2} \tag{20}$$

ergibt sich

$$\overline{q^2} = \frac{3RT}{m} \tag{21}$$

und somit nach Gleichung (18)

$$\delta = \frac{\sqrt{2R\,l2}}{c} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{m}}. \tag{22}$$

Im absoluten cm g sec-Meßsystem, das auch, um Irrtümer vorzubeugen, für die Wellenlängen benutzt werden möge, ist nun

$$R = 83155 \cdot 10^3, \quad c = 29980 \cdot 10^9,$$

so daß Gleichung (22) übergeht in

$$\delta = 0{,}0_6 35813\, \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{m}}, \tag{23}$$

worin

$$T = t + 273{,}09 \tag{24}$$

ist, wenn t die Temperatur in Celsiusgraden bedeutet".

5. Beobachtungen von Michelson und ihre Besprechung durch Schönrock.

Nachdem H. Ebert (10) mit wenig Erfolg versucht hatte, die Breite von Spektrallinien aus Interferenzbeobachtungen abzuleiten, teilte A. A. Michelson (52) im Jahre 1892 grundlegende und systematische Beobachtungen über diesen Gegenstand mit. Er verfolgte mit ihnen das Ziel, zu prüfen, ob die Verbreiterung der Spektrallinien in Übereinstimmung mit der exponentiellen Intensitätsverteilung sei, welche die Theorie aus der thermischen Bewegung der Gasmoleküle gemäß dem Dopplerschen Prinzip folgern läßt. Diesem Ziel entsprechend wählte er den Druck des leuchtenden Gases niedrig. Er stellte in dieser Hinsicht folgende Überlegung an. „Die Wirkung von Temperatur und Druck auf die Sichtbarkeit kann leicht auf Grund der kinetischen Theorie gedeutet werden. In der Tat kann kaum ein Zweifel bestehen, daß diese die hauptsächlichen wenn nicht die einzigen Ursachen der Verbreiterung der Spektrallinien und der daraus folgenden Verminderung der Sichtbarkeit (der Interferenzfransen) sind; die zweite Ursache bewirkt eine Veränderung der Periode der Lichtquelle durch häufige Zusammenstöße und die erste eine Änderung der

Wellenlänge des Lichtes infolge der Bewegung der Lichtquelle in der Sehlinie. Wenn nun die Dampfdichte sehr klein ist, so kann die zweite Ursache vernachlässigt werden und es wird gezeigt werden, daß in dem Falle des Wasserstoffs dies zutrifft, wenn der Druck ein oder zwei mm beträgt. In den meisten untersuchten Fällen war der Druck so niedrig, daß die Entladung mit Schwierigkeit überging".

Aus diesen Angaben Michelsons ist zu entnehmen, daß in seinen Versuchen der Druck so klein war, daß die molstößliche Verbreiterung neben der thermokinetischen zu vernachlässigen war. Er analysierte hauptsächlich das Licht in Längssicht aus dem engen Teil der in Fig. 2 aus seiner Abhandlung wiedergegebenen Vakuumröhre.



Fig. 2.

Wie wir sehen werden, bedingt eine große Stromdichte, sei es durch die zwischenmolekularen elektrischen Felder, sei es infolge von Eigenabsorption, eine Verbreiterung von Spektrallinien. Will man diese Art von Verbreiterung neben der thermokinetischen vernachlässigen können, so muß man die Lichtemission bei kleiner Stromdichte erzeugen. Auch diese Überlegung weckt gegenüber Michelsons Versuchsbedingungen Bedenken. Denn einerseits kam seine Lichtemission aus dem engen Teil seiner Vakuumröhre, andererseits scheint er mit ziemlich großer Stromstärke offenbar zum Zwecke einer großen Lichtintensität gearbeitet zu haben. Er macht in dieser Hinsicht folgende Angaben: „Der Dampf wurde zum Leuchten gebracht durch die Entladung von der Sekundärrolle eines großen Induktoriums, dessen Primärstrom durch einen rotierenden Kontakt auf der Achse eines Elektromotors 20 bis 30 mal in der Sekunde unterbrochen wurde".

Über die Temperatur des leuchtenden Gases in seinen Versuchen macht Michelson folgende Mitteilung: „Das Gehäuse, welches die Vakuumröhre umgab, wurde gerade so weit erhitzt, daß sich ein dauernd helles Licht ergab, und die Temperatur wurde dann so gleichmäßig als möglich gehalten. Diese Temperatur wurde in der Regel gleich derjenigen des Dampfes in der Röhre gesetzt. Dies ist natürlich nur eine rohe Annäherung an die Wirklichkeit, und in einigen Fällen war sie viel zu niedrig".

Gemäß den vorstehenden Hinweisen waren die Versuchsbedingungen, unter denen Michelson seine Beobachtungen über die Breite von Spektrallinien anstellte, nicht so gut definiert, daß sie eine quantitative

Prüfung der Theorie zulassen. Daß gleichwohl die beobachteten und die berechneten Werte der Halbweiten von Spektrallinien, zu welchen die Angaben Michelsons führen, verhältnismäßig gut übereinstimmen, ist darum eigentlich überraschend, und weil sich die Übereinstimmung in den meisten untersuchten Fällen zeigt, so kann sie nicht zufällig sein, sondern muß darin begründet sein, daß in der Tat in Michelsons Versuchen die Bedingungen, soweit nicht absichtlich, wenigstens zufällig so gewählt waren, daß die molekulare Schubbewegung überwiegend die beobachtete Verbreiterung von Spektrallinien bedingte.

Eine genaue Besprechung der Michelsonschen Beobachtungen verdanken wir O. Schönrock (66). Er hat die Halbweite von Linien einerseits aus der Angabe über die Sichtbarkeit und den Gangunterschied, andererseits aus der Angabe über die Temperatur und einer Annahme über das Molekulargewicht berechnet. In der nachstehenden Tabelle ist eine Reihe von Werten aus den Tabellen Schönrocks zusammengestellt.

Element	Mol.-Gewicht m	Temp. in Cels.-Graden	Wellenlänge in Å	Gangunterschied in cm	Beob. Halbweite δ in Å	Berech. Halbweite δ in Å
H_1	1,008	50	6563	2,02	0,047	0,042
			4861	0,85	0,061	0,031
O_1	32	600	6158	3,4	0,025	0,016
Na_1	23,05	250	6154	6,6	0,013	0,0100
			5688	6,2	0,012	0,0097
			5149	4,4	0,013	0,0088
			4984	5,5	0,010	0,0085
Zn_1	65,4	900	6362	6,6	0,014	0,0096
			4811	4,7	0,011	0,0073
Cd_1	112,4	280	6438	13,8	0,0066	0,0051
			5086	12,0	0,0048	0,0040
			4800	6,4	0,0079	0,0038
Hg_1	200,0	140	5791	23,0	0,0033	0,0030
			5770	15,4	0,0049	0,0030
			5461	23,0	0,0029	0,0028
			4358	9,7	0,0046	0,0022
Tl_1	204,1	250	5351	22,2	0,0030	0,0031

Schönrock hält die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Halbweiten für gut, vorzüglich für die besonders eingehend untersuchte helle Linie H_α 6563, sowie für die im Grün liegenden Linien *Na* 5688 und 4984. „Eine größere Abweichung gibt die rote *O*-Linie; aber gerade für diese waren nach Michelsons Angaben die Beobachtungen unsicher, weil behufs Erzielung genügender Helligkeit so starke Ströme durch die Röhre geschickt werden mußten, daß diese häufig zerbrach; daher dürfte die Temperatur auch eine viel höhere gewesen sein, als angesetzt worden ist. Ferner erwähnt Michelson, daß für die blaue *H*-Linie 4861 nicht so übereinstimmende Beobachtungen wie für *H* 6563 erhalten werden konnten.“ Diesen Umstand, daß bei H_β 4861 die beobachtete Halbweite nahezu doppelt so groß wie die berechnete, ja sogar größer wie diejenige von H_α nach der Tabelle ist, möchte ich daraus erklären, daß bei H_β bereits die molelektrische Verbreiterung die thermokinetische übertraf. Wie ja oben bemerkt wurde, hat Michelson mit beträchtlich großen Stromdichten (Ionendichten) gearbeitet und, wie unten dargelegt wird, ist bei H_β die elektrische Zerlegung und damit die aus ihr entspringende molelektrische Verbreiterung erheblich größer als bei H_α.

Bei der Bewertung der übrigen Zahlen können wir uns wieder dem Urteil Schönrocks anschließen. Er hält die Übereinstimmung bei den *Hg*-Linien 5791 und 5461 sowie bei der *Tl*-Linie für eine sehr gute und auch bei den übrigen Linien für genügend, wenn man die Schwierigkeit der Messungen bedenkt. „Stärkere Abweichungen zeigen nur die Werte für *Cd* 4800 und *Hg* 4358. Gerade diese beiden Linien im Blau waren aber verhältnismäßig schwach und daher schwierig zu prüfen, während die gute Übereinstimmung zeigenden Linien, nach den Angaben Michelsons, besonders hell und auch leicht herstellbar waren. Ebenso dürfte die viel bessere Übereinstimmung für die *Cd*-Linien gegenüber den *Zn*-Linien darin ihren Grund haben, daß die letzteren weniger genau geprüft wurden, weil die Zinklampe bis nahe zum Schmelzpunkt des Glases erhitzt werden mußte und daher nur wenige Beobachtungen ausgeführt werden konnten.“

6. Beobachtungen von Fabry und Buisson.

Trotz der quantitativ ungenügend umschriebenen Versuchsbedingungen bedeuten die Beobachtungen Michelsons bereits mehr als eine qualitative Bestätigung der Theorie der thermokinetischen Verbreiterung von Spektrallinien. Immerhin blieb eine quantitative Prüfung der Theorie unter günstigeren Bedingungen in Anbetracht der Wichtigkeit der Er-

scheinung erwünscht. Diese erneute Prüfung verdanken wir Ch. Fabry und H. Buisson. Sie wurde ermöglicht durch die Verwendung der seit Michelsons Versuchen entdeckten Edelgase. Diese eignen sich vorzüglich für Untersuchungen von der besprochenen Art. Viele ihrer Spektrallinien sind nämlich schon bei kleiner Stromdichte intensiv; dazu ist der Spannungsabfall der positiven Säule in ihnen klein, so daß die elektrische Strömung durch sie in der als Lichtquelle dienenden positiven Säule nur eine mäßige Temperaturerhöhung bewirkt; überdies lassen sie sich, ohne sich zu kondensieren, bis zu tiefen Temperaturen untersuchen. Gerade die Änderung der Linienbreite mit der Temperatur ist ja ein besonders überzeugender Beweis für den Ursprung der Verbreiterung aus der thermischen Bewegung der Moleküle.

Fabry und Buisson haben über ihre Untersuchungen zunächst einzelne kurze Mitteilungen in Compt. rend. (5, 18, 19) veröffentlicht. Später haben sie eine zusammenfassende Darstellung im Journ. de Phys. (6) gegeben. Sie haben auch auf mehrere astronomische Anwendungen ihrer Beobachtungen hingewiesen. Diese seien indes hier übergangen, es seien lediglich die rein physikalischen Ergebnisse berücksichtigt.

Fabry und Buisson beobachteten mit ihrem Interferometer wie Michelson den Gangunterschied, bei welchem die Interferenzstreifen im Lichte einer Spektrallinie verschwinden. Sie verwenden zu der Berechnung der Halbweite der untersuchten Linien dieselben Formeln, welche Schönrock abgeleitet hat. Über die optische und theoretische Seite ihrer Beobachtungen braucht darum nach den ausführlichen obigen Darlegungen zu Michelsons Versuchen nichts weiter gesagt zu werden.

Anders liegt die Sache hinsichtlich der Versuchsbedingungen, unter denen sie arbeiteten. Sie teilen hierüber folgendes mit: „Wir haben Geißler-Röhren von der gewöhnlichen Form verwendet; sie werden mit einem Ruhmkorff-Induktorium oder besser mit Wechselstrom betrieben. Die verschiedenen Linien, welche von den Röhren gegeben werden, werden durch ein Hilfsspektroskop getrennt, in welchem der kapillare Röhrenteil als Spalt dient, und welcher auf den Interferenzapparat eines der einfarbigen Bilder wirft. Die Röhre ist entweder in ein Wasserbad von Zimmertemperatur getaucht oder in ein doppelwandiges nicht versilbertes Gefäß, welches flüssige Luft enthält. Der Durchgang des Stromes beschleunigt nicht merklich die Verdampfung der flüssigen Luft; die an die Röhre abgegebene Wattzahl ist sehr klein, und ein Teil dieser Energie wird ausgestrahlt.“

So knapp diese Angaben sind, so läßt sich doch aus ihnen mit Sicherheit entnehmen, daß alle Bedingungen dafür erfüllt waren, daß

neben der thermokinetischen Verbreiterung alle Verbreiterungen anderer Art zurücktreten mußten. Daraus, daß gewöhnliche Geißler-Röhren verwendet wurden, folgt, daß der Gasdruck nur von der Ordnung 1 mm war; die molstößliche Verbreiterung war darum sehr klein verglichen mit der thermokinetischen. Die Verwendung von Wechselstrom und die Erwähnung des geringen Wattverbrauchs durch die Röhren läßt folgern, daß die Stromdichte in dem kapillaren Teil der Röhren und damit die Ionendichte so klein war, daß eine molelektrische Verbreiterung nicht in Frage kam. Aus dem gleichen Grunde und weil senkrecht zu dem dünnen leuchtenden Stromfaden beobachtet wurde, folgt, daß eine Absorption auf dem Weg in der Lichtquelle und eine Änderung der Intensitätsverteilung durch sie nicht störte. Endlich war die Temperatur in der Lichtquelle, soweit sie sich für die nicht an der Strömung beteiligten Gasmoleküle definieren läßt, genau zu ermitteln; sie durfte nämlich mit großer Annäherung gleich derjenigen des umgebenden Gases gesetzt werden, da ja der Wattverbrauch in der Lichtquelle sehr klein war.

Die Versuchsbedingungen, unter denen Fabry und Buisson arbeiteten, waren also so günstig, daß man fast bedauern möchte, daß sie nicht mehr Linien, sondern nur je eine von den drei Elementen Helium, Neon und Krypton untersucht haben. Sie teilen über ihre Beobachtungen folgende Zahlen mit:

Gas	Atom-gew.	Wellen-länge	Gewöhnliche N beobachtet	Temperatur N berechnet	Flüssige Luft N' beobacht.	$\frac{N'}{N}$
Helium . .	4	5876	144000	144000	241000	1,66
Neon . . .	20	5852	324000	321000	515000	1,60
Krypton . .	83	5570	600000	597000	950000	1,58

Hierin bedeutet N die Interferenzordnung, bei welcher die Interferenzfransen verschwinden. Fabry und Buisson verknüpfen N mit der oben definierten Halbweite δ durch die Gleichung:

$$N = 0.441 \frac{\lambda_0}{\delta}.$$

Zu den vorstehenden Zahlen fügen sie folgende Bemerkungen: „Die Wirkung der Abkühlung der Röhre auf die Breite der Linien ist durchaus bemerkenswert: Ist man bei Zimmertemperatur der Röhre an die Grenze der Interferenz gekommen, so kann man die Fransen wieder glänzend hervortreten lassen, indem man die Röhre in flüssige Luft taucht. — Nach der Theorie müssen sich die Interferenzgrenzen für dasselbe Gas bei zwei verschiedenen Temperaturen umgekehrt wie die

Quadratwurzeln aus den absoluten Temperaturen verhalten. Für unsere zwei Versuchsreihen, bei der Temperatur der flüssigen Luft und bei Zimmertemperatur, sollte das Verhältnis 1,73 sein. Die experimentell gefundenen Verhältnisse sind für die drei Gase: 1,66, 1,60 und 1,58. Ein kleiner Überschuß der Temperatur des Gases über diejenige des Bades würde den geringen Unterschied zwischen der theoretischen Zahl und dem Resultat der Messungen erklären."

Durch die Beobachtungen von Fabry und Buisson ist erwiesen, daß bei gleicher Definition der Linienbreite unter ihren Versuchsbedingungen die Größe $\frac{\delta}{\lambda_0}$ einerseits proportional der Quadratwurzel aus dem reziproken Molekulargewicht des untersuchten Gases, andererseits proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur, also proportional $\sqrt{\frac{T}{m}}$ und somit proportional der mittleren Schubgeschwindigkeit eines Gasmoleküls ist. Hierzu dürfen wir das Resultat fügen, daß die beobachtete Größe der Halbweite einer Linie in diesen und in Michelsons Versuchen gut übereinstimmt mit der theoretischen Größe. So dürfen wir folgenden Satz als experimentell gesichert betrachten: Bei kleinem Druck, kleiner Ionendichte und verschwindender Absorption im leuchtenden Gas stimmt die Verbreiterung der Linien, welche die positive Lichtsäule in einem Gas emittiert, qualitativ und quantitativ restlos mit derjenigen Verbreiterung überein, welche aus der thermischen Schubbewegung der Moleküle gemäß dem Maxwellschen Verteilungsgesetz und dem Dopplerschen Prinzip folgt.

7. Weitere Beobachtungen über Verbreiterungen, welche als thermokinetisch gedeutet wurden.

Ehe das vorstehende wichtige Resultat einer eingehenden Besprechung unterworfen wird, seien der Vollständigkeit halber noch einige Untersuchungen erwähnt, welche zum Studium von Linienverbreiterungen unternommen worden sind, welche indes nicht für beweiskräftig anerkannt werden können. An erster Stelle ist eine neue Reihe von Beobachtungen Michelsons (53) zu nennen.

Um außer den Elementen, welche auf S. 368 angeführt sind, noch weitere Metalle auf Linienverbreiterung bei tiefem Druck zu untersuchen, hat Michelson Metallfunken in einer Gasatmosphäre von einigen Millimetern auf folgende Weise hergestellt. Er ließ in einer evakuierten Glaskugel ein an einer Feder befestigtes Stück des zu prüfenden Metalls auf einer sich drehenden, passend gearbeiteten Scheibe

des gleichen Metalls so schleifen, daß ein durch diese Metallelektroden geleiteter Strom abwechselnd geschlossen und geöffnet wurde. Beim Öffnen entstand jedesmal ein kurz dauernder Lichtbogen. Michelson hat in dieser Weise nicht weniger als neun schwer schmelzbare Metalle untersucht. Zwar hat Schönrock (66) zwischen den beobachteten und den berechneten Halbweiten der so untersuchten Metallinien eine gute Übereinstimmung gefunden, wenn er die Temperatur des leuchtenden Dampfes gleich 1500 setzte. Indes darf man in dieser Übereinstimmung kaum eine quantitative Bestätigung der Theorie der Verbreiterung nach dem Dopplerschen Prinzip erblicken. Hierzu wäre die experimentelle Ermittlung jener Temperatur nötig. Dazu dürften Michelsons Metallfunken in thermischer Hinsicht wohl nicht homogen gewesen sein; auch ist fraglich, ob die Ionendichte in ihnen so klein war, daß die Halbweite der Linien ausschließlich durch die thermische Schubbewegung der Metalldampfmoleküle bedingt war.

Eine andere Untersuchung, die hierher gehört, hat P. P. Koch (43) an der roten Kadmiumlinie ausgeführt. Er wählte die Interferenzordnung in einem Fabry-Perot-Apparat so hoch, daß die Breite eines Interferenzstreifens der Linie groß war im Verhältnis zu der Breite, welche er für eine unendlich schmale Linie geliefert haben würde. Er durfte darum die wahre Intensitätsverteilung der roten *Cd*-Linie gleich der vom Apparat in einem Streifen gelieferten Verteilung setzen. Diese nahm er zunächst photographisch auf und leitete dann aus den Schwärzungen mit Hilfe eines von ihm ausgearbeiteten Verfahrens die Intensitätsverteilung ab. Diese ergab sich exponentiell in Übereinstimmung mit der Formel für die thermokinetische Verteilung. Aus diesem Grund ist zwar nicht von Koch selbst, sondern von anderer Seite behauptet worden, jenes Resultat besage, daß bei niedrigem Gasdruck die Intensitätsverteilung einer Spektrallinie restlos thermokinetisch sei. Diese Auffassung ist indes nicht zutreffend. Aus der exponentiellen Verteilung allein folgt noch nicht zuverlässig, daß sie thermokinetisch ist; denn es ist möglich, daß auch noch andere Verbreiterungsursachen eine exponentielle Verteilung wie die thermische Bewegung der leuchtenden Gasmoleküle liefern. Es ist jene Auffassung noch dahin zu prüfen, ob die Halbweite der untersuchten Linie in Übereinstimmung mit der Temperatur in gewöhnlichem Sinne sich ergibt. Bei der Berechnung derselben aus der beobachteten Halbweite erhielt Koch $T = 4830^0$ absolut. Diese hohe Temperatur kommt nun Koch mit Recht unwahrscheinlich vor. Er beobachtete nämlich die *Cd*-Linie an dem Lichtbogen in einer Kadmium-Quarzglaslampe; der Dampfdruck in dieser

betrug nach seinen Angaben höchstens einige Tausendstel Millimeter, die Klemmspannung 25 Volt, die Stromstärke 3—6 Amp., der Durchmesser der Röhre 6—8 mm. Unter diesen Versuchsbedingungen kommt Koch zu folgender resultatlosen Würdigung seiner Messungen an der roten *Cd*-Linie: „Ob die so berechnete, unwahrscheinliche hohe Temperatur die wirkliche Temperatur des Kadmiumbogens darstellt, ob also der Doppler-Effekt der Atome allein die gemessene Verbreiterung bedingt oder ob nicht schon die Dicke der emittierenden Schicht oder die Dichte des emittierenden Dampfes zum Teil für die Breite der Linie verantwortlich gemacht werden kann, welch letzteres viel Wahrscheinlichkeit für sich hat, liegt außerhalb des Rahmens der vorliegenden Veröffentlichung." Zu diesen zweifelnden Überlegungen Kochs können wir auf Grund unserer Umschreibung der Versuchsbedingungen für rein thermokinetische Linienverbreiterung folgendes Urteil fügen. Da Koch mit einer Stromdichte von ungefähr 20 Amp. $\times$ cm^{-2} bei sehr niedrigem Druck arbeitete, so war einerseits die Geschwindigkeitsverteilung der neutralen *Cd*-Dampfmoleküle merklich weit vom thermodynamischen Zustand entfernt, andererseits mochte dank der großen Ionendichte bereits die molelektrische Verbreiterung neben der kinetischen ins Spiel eingreifen. Die Messungen Kochs beweisen somit nichts für irgendeine Art von Verbreiterung.

Weitere Beobachtungen, welche ebenfalls nicht mehr ausschließlich in das Kapitel der thermokinetischen Verbreiterung gehören, rühren von A. J. Dempster (9) her. Dieser bestimmte mit dem Fabry-Perot-Interferometer die Halbweite der Wasserstofflinien H_β und H_γ an einer Geißler-Röhre für 0,2 mm Druck. Die von ihm benutzte Entladung war offenbar nicht oszillatorisch. Im Interesse der Lichtstärke wählte er aber zweifellos die Stromdichte immerhin so groß, daß er wohl eben noch für H_α wie Michelson die Halbweite angenähert in Übereinstimmung mit ihrem thermokinetischen Wert erhielt, daß aber bei den Linien H_β und H_γ, die vom elektrischen Feld stärker als H_α zerlegt werden, die molelektrische Verbreiterung die thermokinetische weit überwog. So ist zu erklären, daß nicht allein die beobachtete Halbweite für die zwei Linien erheblich größer als die berechneten thermokinetischen Werte sich ergab, sondern daß die beobachtete Halbweite mit steigender Seriengliednummer sogar zu-, statt abnahm. Die beobachtete Halbweite war nämlich für H_β 0,074, für H_γ 0,083 Å., die berechnete thermokinetische sollte sein 0,033 bezw. 0,029 Å.

8. Beziehung zwischen der thermokinetischen Verbreiterung und der Erregung der Lichtemission in der positiven Säule des Glimmstroms.

Die Feststellung, daß die Verbreiterung von Spektrallinien der positiven Säule des Glimmstroms bei kleinem Druck, kleiner Stromdichte und geringer Schichtdicke restlos aus der thermischen Bewegung der Moleküle sich erklären läßt, ist von erheblicher Bedeutung, da sich aus ihr wichtige Folgerungen ziehen lassen. So dürfen wir in ihr zunächst einen Beweis für die Richtigkeit der Auffassung erblicken, welche die kinetische Theorie von dem thermischen Zustand eines Gases gibt; insonderheit bedeutet sie einen Beweis der Richtigkeit der Formel für die Verteilung der möglichen Schubgeschwindigkeiten auf die Gasmoleküle. Diese Seite der untersuchten thermokinetischen Verbreiterung war es, welche frühzeitig Rayleigh veranlaßte, eine irrtümliche Behandlung der Erscheinung durch Ebert richtig zu stellen. Und nachdem in neuerer Zeit die Brownsche Bewegung so eindringlich als der Beweis für die Richtigkeit der kinetischen Gastheorie gepriesen worden ist, darf mit Recht betont werden, daß die thermokinetische Verbreiterung der Spektrallinien diesen Beweis hinsichtlich der Geschwindigkeitsverteilung und des Einflusses von Molekulargewicht und Temperatur auf breiterer Grundlage und in überzeugenderer Weise erbringt als die Messungen an der Brownschen Bewegung. Mit Recht heben darum auch Fabry und Buisson die Bedeutung der thermokinetischen Verbreiterung für die kinetische Gastheorie in folgenden Ausführungen hervor: „Die Gesamtheit dieser Resultate bedeutet eine Bekräftigung der Prinzipien der kinetischen Gastheorie. Die Bestätigung erstreckt sich auf die Werte der Schubgeschwindigkeit, welche sich in einer unmittelbaren Art offenbart, in gewisser Weise rein kinematisch, während in vielen anderen Fällen die Schubgeschwindigkeit in dynamischer Form (kinetische Energie oder Bewegungsgröße) auftritt. Man sieht die Moleküle sich verschieben, wie man die Sonne sich drehen sieht, wenn man die Spektren ihrer zwei Ränder vergleicht."

Bald nachdem man sich auf Grund der thermokinetischen Verbreiterung von Spektrallinien überzeugt hat, daß ihre molekularen Träger eine Geschwindigkeitsverteilung besitzen, welche übereinstimmt mit der thermodynamischen Verteilung für eine bestimmte absolute Temperatur, muß man sich über diese Tatsache wundern, wenn man dagegen die anderen Tatsachen hält, daß trotz ihrer zumeist verhältlich niedrigen Temperatur die Träger der Spektrallinien in der positiven Glimmstrom-

säule eine beträchtliche Strahlung besitzen und daß das die Spektrallinien emittierende Gas von einem elektrischen Strom, also von einer geordneten Bewegung positiver und negativer Ionen durchsetzt ist.

Die Zusammenfassung dieser Tatsachen führt zu mehreren interessanten Folgerungen, die auch von anderer Seite her entweder vorausgesetzt oder experimentell bewiesen wurden. Zunächst läßt sich feststellen, daß die Strahlung der positiven Säule des Glimmstroms bei kleinem Druck und kleiner Stromdichte keine Folge der hohen Temperatur der molekularen Träger der Spektrallinien ist; denn bei derselben Temperatur, welche die kinetische Verbreiterung berechnen läßt, besitzt ein Gas, das nicht von einem Ionenstrom durchsetzt ist, keine merkliche Strahlung. Die betrachtete Strahlung der positiven Glimmstromsäule kann also nur darin ihren Ursprung haben, daß an den Trägern der Spektrallinien inneratomisch schwingende Energie mittelbar oder unmittelbar aus dem Ionenstrom in der Weise zur Entwicklung kommt, daß dadurch die Schubgeschwindigkeiten der molekularen Linienträger nicht merklich geändert werden.

Weiter läßt sich nun allerdings allein aus der thermokinetischen Verbreiterung von Spektrallinien der positiven Glimmstromsäule nichts mehr über die Erregung der Lichtemission folgern. Indes erweist sich mit der vorstehenden Folgerung die Vorstellung durchaus im Einklang, welche ich vor längerer Zeit[1]) über den Ursprung der Emission der Serienlinien entwickelt habe. Nach ihr ist der molekulare Träger von Serienlinien in weitaus den meisten Fällen ein positives Atomion; unter dem Stoß von schnellen Kathodenstrahlen in der negativen Glimmschicht, von langsameren Kathodenstrahlen (freie Elektronen) in der positiven Glimmstromsäule bei niedrigem Druck wird von einem Gasatom, das ein einatomiges Gasmolekül sein oder aus einem mehratomigen Molekül abgetrennt werden mag, ein negatives Elektron oder ein zweites abgetrennt und gleichzeitig wird infolge der damit verbundenen inneratomischen Deformation auf das Innere des entstandenen Atomions schwingende Energie übertragen. Nach dem Stoß, der gleichzeitig ionisierte und inneratomische Schwingungen anregte, entfernt sich sowohl der stoßende Kathodenstrahl wie das abgestoßene Elektron rasch von dem zurückbleibenden strahlenden Atomion. Da die Geschwindigkeit der zwei vom Atomion fortfliegenden Elektronen (primärer und sekundärer Kathodenstrahl) von der Ordnung 10^8 cm $\sec^{-1}$ ist, so bleibt die Zeit, während welcher das Atomion in einem elektrischen Feld bis

1) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen. J. A. Barth, Leipzig 1902.

herunter zu 300 Volt $\times$ cm^{-1} schwingt, unterhalb $2 \cdot 10^{-13}$ sec. Bei einer Periode einer Spektrallinie von $5 \cdot 10^{-15}$ sec werden also nur etwa 40 Perioden in einem zwischenmolekularen elektrischen Feld ausgestrahlt, welches so stark ist, daß es die Periode merklich ändern und somit eine elektrische Verbreiterung der Spektrallinie hervorbringen kann. Diese Zahl von Perioden ist aber wegen der geringen Strahlungsdämpfung sehr klein im Vergleich zu der Zahl der Perioden, während welcher die Spektrallinie in erheblicher Intensität außerhalb des zwischenmolekularen elektrischen Feldes ausgestrahlt wird. Die auf die betrachtete elektrische Verbreiterung entfallende Intensität der Spektrallinie bleibt darum unmerklich neben der übrigen Intensität und darum kann diese rein die Verteilung gemäß der thermisch-molekularen Schubbewegung annehmen.

Nachdem so erklärt ist, warum bei niedrigem Gasdruck und kleiner Ionendichte in der positiven Glimmstromsäule die Spektrallinien positiver Atomionen, obwohl sie durch den Stoß von Elektronen zur Emission gebracht werden, keine merkliche molelektrische Verbreiterung erfahren, bleibt zu folgern, daß ein schnelles Elektron (10^8 cm sec^{-1}), wenn es auf ein Atom stößt, es zu Schwingungen anregt und darnach wieder von ihm fortläuft, nicht merklich die Schubgeschwindigkeit des Atoms ändert. Denn wäre dies der Fall, so könnte die betrachtete kinetische Verbreiterung von Serienlinien die Temperatur der Atomionen nicht in Übereinstimmung mit derjenigen des nicht durchströmten Gases liefern. Jene Folgerung ist nun in der Tat auch mittelbar durch besondere Versuche bestätigt worden. A. J. Dempster (9) ließ nämlich ein Kathodenstrahlbündel von 500—2500 Volt Geschwindigkeit in verdünntem Wasserstoff verlaufen und beobachtete die von ihm zur Emission gebrachte Serienlinie H_β sowohl senkrecht zum Bündel wie parallel seiner Achse; er fand für beide Lagen der Sehlinie keine Verschiebung der Interferenzfransen (Wellenlänge) und schließt hieraus mit Recht, daß von den stoßenden Kathodenstrahlen bei der Anregung der Serienemission keine merkliche Bewegungsgröße an die molekularen Träger der Serienlinien abgegeben wird.

Die Auffassung, daß die Träger der Serienlinien positive Atomionen sind, scheint auf den ersten Blick sich nicht mit der Feststellung zu vertragen, daß jene Träger gemäß der kinetischen Verbreiterung ihrer Linien dieselbe Temperatur wie ohne die Anwesenheit der elektrischen Strömung besitzen. Man könnte meinen, daß die positiven Atomionen aus ihrer Bewegung im Feld der elektrischen Strömung Geschwindigkeiten gewinnen, welche nicht dem thermodynamischen Zu-

stand ohne Strömung entsprechen, und daß darum bei Richtigkeit jener Auffassung die Verbreiterung ihrer Serienlinien keine thermokinetische sein könne. Demgegenüber ist indes zu beachten, daß nach der obigen Auffassung von der Erregung der Serienemission in der Glimmstromsäule bei niedrigem Druck die Lichtemission an dem einzelnen Atomion sich unmittelbar nach seiner Entstehung aus einem neutralen Molekül abspielt und bereits erloschen ist, wenn es aus dem elektrischen Feld nach dem Durchlaufen eines größeren Spannungsabfalls eine merkliche Geschwindigkeit gewonnen hat. Zudem ist der Spannungsabfall in der Glimmstromsäule bei niedrigem Druck auf der freien Weglänge der positiven Atomionen zumeist so klein, daß deren aus dem elektrischen Feld gewonnene mittlere Geschwindigkeit erst bei niedriger Temperatur neben der mittleren thermischen Geschwindigkeit merkbar wird.

Auf Grund der vorstehenden Darlegungen haben wir uns also von dem kinetischen Zustand eines Gases in der Glimmstromsäule bei niedrigem Druck (kleiner als 10 mm) und kleiner Stromdichte (kleiner als 1 Amp. $\times$ cm^{-2}) folgende Vorstellung zu bilden. Es sind in ihm mehrere miteinander gemischte Gase von verschiedenem kinetischen Zustand (Geschwindigkeitsverteilung) zu unterscheiden: erstens die neutralen Gasmoleküle, zweitens die leuchtenden Atomionen unmittelbar nach ihrer Entstehung aus einem Elektronenstoß; beide Gase haben dieselbe thermodynamische Geschwindigkeitsverteilung, also dieselbe Temperatur, nur leuchtet das eine, das andere nicht. Drittens ist neben diesen zwei Gasen die Gesamtheit der freien Elektronen (primäre und sekundäre Kathodenstrahlen) vorhanden; die Geschwindigkeitsverteilung dieses Elektonengases ist nicht thermodynamisch, es kommt ihm also keine Temperatur im gewöhnlichen Sinne zu. Da das Elektronengas mit dem neutralen Gas und dem Atomionengas gemischt ist, so findet zwischen ihm und diesem beständig ein Austausch von Energie statt, in welchem geordnete Energie des Elektronengases unter Zunahme der Entropie auf die anderen Gase übergeht und ungeordnet gemacht wird. Einmal wird nämlich durch den Stoß auf neutrale Moleküle potentielle Energie bei der Dissoziierung und inneratomische schwingende Energie bei der Lichterregung aus der kinetischen Elektronenenergie gemacht; sodann wird auch ein Teil der strömenden Elektronen beständig an neutrale Moleküle und positive Atomionen angelagert und heftet dann an diese ihre Bewegungsgröße. Die Gesamtheit dieser in der Anlagerung von bewegten freien Elektronen begriffenen neutralen Moleküle und positiven Atomionen stellt ein viertes Gas dar; dessen Geschwindigkeitsverteilung ist ebenfalls nicht thermodynamisch, sie stellt ein

Mittelglied zwischen derjenigen der neutralen Moleküle und derjenigen der strömenden Elektronen dar. Die Moleküle dieses vierten Gases übertragen, abweichend von den stoßenden Kathodenstrahlen, beim Zusammenstoß mit neutralen Molekülen auf diese Bewegungsgröße mit dem Ziel einer Temperatursteigerung.

Auf Grund der vorstehenden Darlegungen werden uns in anschaulicher Weise die Bedingungen verständlich, die erfüllt sein müssen, wenn die Intensitätsverteilung von Serienlinien, die von der Glimmstromsäule emittiert werden, rein thermokinetisch sein soll. Es muß erstens der Gasdruck niedrig sein, nicht allein damit die sekundliche Zahl der die Lichtemission dämpfenden molekularen Zusammenstöße klein ist im Verhältnis zur Frequenz einer Spektrallinie, sondern auch damit das stoßende lichterregende Kathodenstrahlelektron eine große freie Weglänge besitzt und nicht in nächster Nähe des emittierenden Linienträgers an Molekülen haften bleibt und dann durch sein elektrisches Feld die Frequenz der Linien des emittierenden Atomions ändert. Zweitens muß die Stromdichte klein sein, einmal, damit keine molelektrische Verbreiterung infolge großer Ionendichte eintritt, sodann damit die elektrische Leistung in der Volumeneinheit klein bleibt und den thermodynamischen Zustand des neutralen Gases nicht merklich ändern kann.

9. Anwendung der thermokinetischen Verbreiterung zur Bestimmung der Masse des Trägers des Serien- und des Bandenspektrums des Wasserstoffs.

Wie aus der Gleichung (23)

$$\delta = 0{,}0_6 358\ \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{m}}\ \mathrm{cm}$$

zu ersehen ist, läßt sich das Molekulargewicht des Trägers einer Spektrallinie aus der Wellenlänge, Halbweite und Temperatur berechnen, sowie die Versuchsbedingungen so gewählt sind, daß für sie die thermokinetische Verbreiterung jede andere Art von Verbreiterung überwiegt. Dieser Weg zur Ermittlung des Molekulargewichtes eines Linienträgers ist in allen Fällen wertvoll, in denen das Leuchten in einem Gas von mehratomigen Molekülen erfolgt. Denn in einem solchen Falle muß man von vornherein mit der Möglichkeit rechnen, daß durch den Vorgang der Lichterregung, insbesondere durch die elektrische Strömung ein kleiner Bruchteil der mehratomigen Moleküle in einzelne Atome dissoziiert wird; es ist dann zweifelhaft, ob in diesem Falle für eine

betrachtete Linie das mehratomige Molekül oder das einzelne Atom als Träger anzusprechen ist.

Die vorstehende Methode ist von Fabry und Buisson (19) in einem wichtigen, vorbildlichen Falle angewendet worden, nämlich zur Ermittlung des Molekulargewichtes des Trägers des Linien- und des Bandenspektrums des Wasserstoffs. Obgleich die eingehende Würdigung derartiger Beobachtungen in ein anderes spektralanalytisches Kapitel gehört, sei hier jener Fall doch etwas ausführlicher besprochen, weil es sich um eine Frage von prinzipieller Bedeutung handelt.

Es ist zunächst daran zu erinnern, daß unter dem Serienspektrum oder ersten Spektrum des Wasserstoffs dessen bekannte Balmersche Linienserie H_α, H_β usw. zu verstehen ist, unter Bandenspektrum sein sogenanntes Viellinienspektrum oder zweites Spektrum. Fabry und Buisson haben Linien der zwei Spektren auf ihre Halbweite in derselben Weise untersucht, wie es oben für Linien der Edelgase beschrieben wurde. Wenn sie auch nicht ausdrückliche Angaben in dieser Hinsicht mitteilen, so ist doch anzunehmen, daß sie auch bei dieser Untersuchung die Bedingungen zugunsten des Überwiegens der thermokinetischen Verbreiterung wählten, nämlich niedrigen Gasdruck und mäßige Stromdichte. Bei der Behandlung der Serienlinien geben sie sorgfältig auf den störenden Umstand acht, daß diese Linien doppelt sind, ferner stellen sie fest, daß bei ihnen mit wachsender Stromdichte neben der thermokinetischen Verbreiterung mehr und mehr eine andere Art von Verbreiterung in den Vordergrund tritt; es ist dies, wie weiter unten gezeigt wird, die molelektrische Verbreiterung. Aus dieser Umsicht der zwei Forscher geht hervor, daß wir ihren Resultaten über die Träger der zwei Spektren Vertrauen entgegenbringen dürfen. Sie teilen sie in folgenden Worten mit.

„Wir haben als Interferenzgrenze für die Linien des zweiten Spektrums die Ordnungszahl 72 000 gefunden, wenn die Wasserstoffröhre in einem Wasserbad von Zimmertemperatur gehalten wurde. Die angegebene Formel erlaubt alsdann, die Masse zu berechnen; man findet sehr genau $m = 1$; d. h. die Linien des zweiten Spektrums werden nicht von einer Verbindung mehrerer Atome emittiert, sondern von Teilchen die identisch mit dem Atom oder nur sehr wenig von ihm verschieden sind." — „Die rote Linie H_α hat uns als Interferenzgrenzen 50 000 bei Zimmertemperatur der Röhre und 68 000 bei der Temperatur der flüssigen Luft gegeben. Diese Zahlen sind ein wenig kleiner als diejenigen, welche sich für das Molekulargewicht 1 berechnen würden; aber dies kann nicht überraschen: einerseits macht das Auftreten einer

doppelten Linie die Beobachtung der Interferenzen schwieriger, andererseits kann die Ursache der Verbreiterung, welche sich für eine Kondensatorentladung zeigt, sich noch bemerkbar machen, wenn der Strom wenig intensiv ist." Wer durch die Angaben von Fabry und Buisson nicht völlig davon überzeugt sein sollte, daß der Träger der H-Serienlinien das Molekulargewicht $m = 1$ habe, sei daran erinnert, daß diese Tatsache durch die Untersuchung des Dopplerschen Effektes [1]) bei Kanalstrahlen als zweifelsfrei erwiesen gelten kann.

Wir stehen demnach vor dem wichtigen Resultat, daß das Banden- und das Serienspektrum des Wasserstoffs je einen Träger von demselben Molekulargewicht $m = 1$ haben.

10. Warum tritt keine Linienverbreiterung infolge einer thermischen Drehbewegung von Molekülen auf?

In den vorausgehenden Abschnitten ist die Verbreiterung infolge der thermischen Schubbewegung der Gasmoleküle behandelt worden; in dieser haben alle Schwingungszentren eines Linienträgers dieselbe Geschwindigkeit. Nun ist möglich, daß die Gasmoleküle außer der thermischen Schubbewegung auch eine thermische Drehbewegung besitzen, daß also bei ihren Zusammenstößen ihre Drehgeschwindigkeit sich ändert und die thermische Energie auch auf die Form von ungeordneter Drehbewegung sich verteilt. Ist dies der Fall, dann dürfen wir erwarten, daß auch die thermische Drehbewegung von Linienträgern eine Linienverbreiterung verursacht.

Eine Art, auf welche dies geschehen kann, ist bereits von Rayleigh (60) angegeben worden; sie tritt dann ein, wenn infolge der Drehbewegung des Linienträgers die Intensität der Strahlung, welche eines seiner Zentren in die Sehlinie des Beobachters sendet, periodischen Schwankungen unterworfen ist. Ist ν die Schwingungszahl der Drehbewegung, n diejenige der emittierten Spektrallinie und steht die Drehachse dauernd senkrecht zur Schwingungsachse und zur Sehlinie, so teilt sich infolge der Drehbewegung die Spektrallinie von der ursprünglichen Schwingungszahl n in zwei Linien $n + \nu$ und $n - \nu$. Es läßt sich nämlich die beobachtete Lichtbewegung von der Amplitude $a \cos 2\pi\nu t$ gemäß der Gleichung

$$a \cos 2\pi\nu t \cos 2\pi n t = \frac{a}{2} \cos 2\pi(n+\nu)t + \frac{a}{2} \cos 2\pi(n-\nu)t$$

in zwei sinusförmige Schwingungen mit konstanter Amplitude zerlegen.

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 21, 401, 1906.

Kommen in einem Aggregat von Linienträgern alle möglichen Drehgeschwindigkeiten und alle möglichen Lagen von Drehachse, Schwingungsachse und Sehlinie vor, so reihen sich die Schwingungszahlen $n + \nu$ und $n - \nu$ zu einer symmetrisch verbreiterten Linie aneinander.

Mandersloot (51) hat den vorstehenden Einfluß der Intensitätsschwankung infolge der Drehbewegung eingehend untersucht. Für den Fall, daß das schwingende Elektron nur in einer ausgezeichneten, im Linienträger festliegenden Achse strahlen kann, findet er das obige Resultat. Ebenso ergibt sich eine Linienverbreiterung für den Fall, daß das Elektron zwar in mehreren Schwingungsachsen strahlen kann, aber in verschiedenen Achsen verschiedene Frequenzen besitzt, also anisotrop gebunden ist. Ist dagegen ein lichtschwingendes Elektron isotrop hinsichtlich Frequenz und Ausstrahlung gebunden, so behält seine Schwingungsachse während der Drehbewegung des Trägers ihre Winkellage bei und es bleibt die Schwingungszahl unverändert, da nunmehr die Drehbewegung keine Intensitätsschwankungen mehr zur Folge hat. Hierbei ist freilich vorausgesetzt, daß der Linienträger, wenn sich bei der Drehung seine Hauptmasse zwischen sein emittierendes Elektron und den Beobachter legt, nicht als Strahlungsschirm wirkt. Da der Durchmesser eines Linienträgers, wenigstens wenn er ein einzelnes Atom ist, sehr klein im Verhältnis zur Wellenlänge ist, so ist jene Voraussetzung wohl zumeist erfüllt.

Für den Fall, daß die Intensitätsschwankung infolge der Drehbewegung eine Linienverbreiterung bewirkt, hat Rayleigh nachstehende Überschlagsrechnung über die zu erwartende Größe der Verbreiterung angestellt, indem er die Verbreiterung durch die thermische Schubbewegung (Dopplers Prinzip) mit derjenigen durch die Drehbewegung (Intensitätsschwankung) verglich. „Wenn v die Schubgeschwindigkeit eines Moleküls und V diejenige des Lichtes ist, sind w (Drehgeschwindigkeit) und $n\,v/V$ oder w und v/λ miteinander zu vergleichen. Wenn r der Radius eines Moleküls ist, ist wr die Umfangsgeschwindigkeit und wir können wr mit vr/λ vergleichen. Nun würde nach Boltzmanns Theorem rw von derselben Ordnung wie v sein, so daß die Beträge der zwei Effekte (Dreh- und Schubbewegung) ungefähr wie $\lambda : r$ sich verhalten würden. Nun haben wir allen Grund anzunehmen, daß λ viel größer als r ist, und also (wenn Boltzmanns Theorem zutrifft) zu erwarten, daß die Störung der Homogenität durch die Drehbewegung diejenige durch die Schubbewegung weit überwiegen dürfte."

Im Widerspruch zu dieser Folgerung erweist sich die Verbreiterung durch Drehbewegung im Verhältnis zu derjenigen durch Schubbewegung

in der Erfahrung so klein, daß bei kleinem Gasdruck und kleiner Stromdichte die beobachtete Verbreiterung restlos als thermokinetisch gedeutet werden kann. Zur Beseitigung dieses Widerspruches könnte man auf Grund von Mandersloots Untersuchung folgern, daß die Schwingungszentren aller rein thermokinetisch verbreiterten Spektrallinien isotrop gebunden sind.

Indes wären mit einer solchen Folgerung die Schwierigkeiten, welche die thermische Drehbewegung von Linienträgern in sich birgt, nicht behoben. Die Drehbewegung eines Linienträgers kann nämlich nicht bloß Intensitätsschwankungen infolge Änderung der Schwingungsachse in bezug auf die Trägerachsen bewirken, sondern sie läßt das Dopplersche Prinzip unabhängig von einer Schubbewegung des Trägermittelpunktes dann in Kraft treten, wenn das schwingende Elektron nicht in der Drehachse, sondern im Abstand r von ihr liegt. Dann besitzt das Schwingungszentrum einer Spektrallinie wieder relativ zum Beobachter eine Geschwindigkeit, welche in der Sehlinie periodisch zwischen den Werten $+wr$ und $-wr$ hin und her schwankt. Gemäß dem Dopplerschen Prinzip und infolge der periodischen Intensitätsänderung einer jeden vorkommenden Frequenz von

$$n\left(1+\frac{wr}{V}\right) \text{ bis } n\left(1-\frac{wr}{V}\right)$$

tritt also eine Linienverbreiterung von

$$n\left(1+\frac{wr}{V}\right)+\frac{w}{2\pi} \text{ bis } n\left(1-\frac{wr}{V}\right)-\frac{w}{2\pi}$$

ein, und zwar auch dann, wenn das emittierende Elektron im rotierenden Träger isotrop gebunden ist.

Sind die vorstehenden Überlegungen richtig, dann können wir aus der Tatsache der rein thermokinetischen Verbreiterung von Linien folgern, daß ihre Träger keine merkliche thermische Drehbewegung, sondern nur thermische Schubbewegung besitzen. Diese Folgerung ist nicht etwa von vornherein aus irgendeinem allgemeinen theoretischen Grund zu verwerfen. Über die Drehbewegung der Gasmoleküle als Linienträger wissen wir ja von vornherein nichts Bestimmtes, haben vielmehr erst aus der Erfahrung ihre Erkenntnis zu gewinnen Einen Schluß auf sie gestattet uns, wie bekannt ist, in einigen Fällen der Wert des Verhältnisses der spez. Wärmen eines Gases. Wie Boltzmann gezeigt hat, ergibt sich dieses Verhältnis zu $1^2/_3$, wenn die Gasmoleküle nur thermische Energie der Schubbewegung und im Vergleich dazu keine merkliche thermische Energie der drehenden oder schwingenden Bewegung besitzen. Nun ist der Wert $1^2/_3$ für das Ver-

hältnis der spez. Wärmen in mehreren Fällen, nämlich bei dem einatomigen Quecksilberdampf und den einatomigen Edelgasen tatsächlich festgestellt worden. So kann es uns nicht überraschen, wenn auch bei den Trägern zahlreicher Spektrallinien, die zumeist positive Atomionen sind, die thermische Drehbewegung nicht merklich ist.

Wenn nun auch bei allen bis jetzt untersuchten verhältlich scharfen Spektrallinien die Verbreiterung so klein ist, daß sie rein thermokinetisch gedeutet werden kann und eine merkliche thermische Drehbewegung ihrer Träger ausschließt und wenn das Fehlen dieser Drehbewegung auch plausibel gemacht werden kann, so wäre es doch wohl zu weit gegangen, zu folgern, daß eine Linienverbreiterung durch Drehbewegung überhaupt nicht vorkommt. Gemäß der obigen Überschlagsrechnung vermag eine derartige Verbreiterung, wenn sie überhaupt auftritt, sehr große Beträge anzunehmen. Wenn sich so die Intensität einer Spektrallinie, deren Gesamtwert von der Ordnung derjenigen scharfer Linien ist, auf den großen Frequenzbereich einer derartigen Verbreiterung verteilt, so wird sie für das Auge oder die photographische Platte im Vergleich zu den scharfen Spektrallinien bei erheblicher Dispersion unsichtbar bleiben. Dies mag der Grund sein, warum große Verbreiterungen durch Drehbewegung bis jetzt nicht oder nur in wenigen Fällen beobachtet worden sind. Eine Beschränkung der Drehbewegung der Linienträger durch eine Kraft von außen würde die Linie schärfer und somit in ihrer Mitte intensiver werden lassen. An den Linien der dritten Nebenserie des Lithiums konnte ich (68) in der Tat eine Verstärkung und eine gleichzeitige teilweise Polarisierung der Linien durch ein elektrisches Feld feststellen und ich habe diese merkwürdige Erscheinung in dem vorstehenden Sinne gedeutet, ich möchte aber nicht behaupten, daß diese Deutung die einzig mögliche ist.

IV. Molstößliche Verbreiterung.

11. Theorie der molstößlichen Verbreiterung.

Die Idee, daß durch die Zusammenstöße eines Linienträgers mit Gasmolekülen eine Linienverbreiterung bewirkt wird, ist alt. Bereits im Jahre 1873 bezeichnet sie Rayleigh als die damals verbreitete Ansicht über den Ursprung der Verbreiterung der Spektrallinien. Erst im Jahre 1895 wurde sie indes von A. A. Michelson (53) theoretisch ausgearbeitet und durch experimentelle Untersuchungen begründet. Er nimmt an, daß die Schwingungen der elementaren Strahler durch Zusammenstöße mehr oder minder rasche Änderungen ihrer Phase,

Amplitude oder Schwingungsebene erfahren. Die so nach dem Zufall gestörte Strahlung stellt er nach dem Fourierschen Lehrsatz als eine Summe rein sinusförmiger ungestörter Einzelwellen dar und leitet daraus die Intensitätsverteilung einer Linie ab, indem er als Variable die Länge eines einzelnen ungestörten Wellenzuges einführt. Schönrock (67) hat dann später auf Grund dieser Theorie Michelsons die Berechnung der molstößlichen Halbweite durchgeführt; wegen des Vergleiches derselben mit seinen oben mitgeteilten Rechnungen über die thermokinetische Verbreiterung ist sie weiter unten ausführlich wiedergegeben.

Die Michelsonsche Theorie der molstößlichen Verbreiterung bezieht sich auf Emissionslinien. Schon im Jahre 1874 hat Helmholtz eine Theorie der Verbreiterung von Absorptionslinien mitgeteilt, welche ebenfalls die Idee in sich schließt, daß die unregelmäßigen Zusammenstöße der absorbierenden Teilchen bei der Verwandlung von absorbierter Lichtenergie in thermische Energie der Moleküle zu einer Verbreiterung von Absorptionslinien führen. Um der Absorption Rechnung zu tragen, führte nämlich Helmholtz eine der Geschwindigkeit der schwingenden Teilchen proportionale dämpfende Kraft ein; infolgedessen können diese keine reinen Sinusschwingungen mit konstanter Amplitude ausführen, sondern liefern eine verbreiterte Linie. Helmholtz gelangt sogar zu einer Formel, welche den Absorptionskoeffizienten als Funktion der Schwingungszahl darstellt. Die Wiedergabe der folgenden, hier in Betracht kommenden Sätze von Helmholtz mag nicht ohne Interesse sein. „Wenn Absorption stattfindet, muß lebendige Kraft der Wellenbewegung in innere unregelmäßige Bewegung der Molekeln, d. h. in Wärme, übergeführt werden, durch einen der Reibung im Resultat ähnlichen Vorgang." — „Das heißt, große Werte des Reibungskoeffizienten γ^2 und kleine der mitschwingenden Massen m geben breite Absorptionsstreifen, umgekehrt kleine von γ^2 und größere von m schmale Absorptionsstreifen."

Die Idee, daß die Dämpfung der lichtschwingenden Zentren zu einer Verbreiterung ihrer Spektrallinien führt, hat dann später Lommel (47, 48, 49) unabhängig von Helmholtz ausgesprochen und in mehreren Abhandlungen ausgearbeitet und unabhängig von ihm G. Jaumann (32, 33). Lommels Arbeiten kommt jedenfalls das Verdienst zu, festgestellt zu haben, daß eine gedämpfte Schwingung gemäß dem Fourierschen Lehrsatz als eine stetige Reihe rein sinusförmiger Schwingungen mit konstanter Amplitude aufgefaßt werden kann. Wie Helmholtz setzt Lommel die dämpfende Kraft auf die Schwingungszentren proportional

der ersten Potenz ihrer Geschwindigkeit; über ihre Natur läßt er sich nicht näher aus, faßt sie indes nicht als Strahlungsdämpfung auf. Auf die Kritik, welche Lommels Theorie von Seite anderer Autoren, z. B. Galitzins (24) und Godfreys (25), erfahren hat, sei hier nur hingewiesen.

Die Helmholtzsche Theorie der Verbreiterung von Absorptionslinien hat in sehr wertvoller Weise H. A. Lorentz (50) vertieft und erweitert. Er hat nämlich gezeigt, daß die unregelmäßigen Änderungen der Phase und Amplitude elementarer absorbierender Strahler bei ihren Zusammenstößen mit Gasmolekülen im Zeitmittel gleichwertig der Wirkung einer dämpfenden Kraft sind, welche proportional der Geschwindigkeit der im einfallenden Licht mitschwingenden Zentren ist. Zu diesem Zweck macht er über die mittlere Zeitdauer zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen an einem Strahler folgende Annahme. „Ist A die Anzahl der Stöße in der Zeiteinheit an N Molekülen, so kann man zeigen, daß

$$\frac{N}{A} = \tau$$

die mittlere Zeitdauer ist, während welcher die Schwingung in einem Molekül ungestört bleibt. Man kann ferner annehmen, daß es in einem bestimmten Augenblick

$$\frac{N}{\tau} e^{-\frac{\vartheta}{\tau}} d\vartheta$$

Moleküle gibt, für welche die seit dem letzten Stoß verlaufene Zeit zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt." — „Was die Zeit τ betrifft, wird uns die Besprechung eines bestimmten Falles zeigen, daß sie merklich kürzer ist als die mittlere Zeitdauer zwischen zwei Stößen. Wenn wir also an der angegebenen Auffassung festhalten wollen, müssen wir uns vorstellen, daß durch eine andere Wirkung der regelmäßige Schwingungszustand in einem Molekül gestört wird, noch bevor es gegen ein anderes Molekül stößt."

Den Koeffizienten der dämpfenden Kraft $\left(-g\frac{dx}{dt}\right)$ auf die schwingenden Zentren bezeichnet Lorentz mit g, die Masse des einzelnen Zentrums mit m. Er erhält die Beziehung

$$g = \frac{2m}{\tau}.$$

Für die Halbweite einer Absorptionslinie, gemessen in Schwingungszahlen, findet er den Wert $\frac{1}{\tau}$. Es erscheint also nach Lorentz wie

nach Helmholtz eine Linie molstößlich um so mehr verbreitert, je größer die dämpfende Kraft, also je kleiner die mittlere Zeitdauer zwischen zwei aufeinanderfolgenden Störungen und je kleiner die Masse eines mitschwingenden Zentrums ist. Für den Absorptionsindex in der Mitte der verbreiterten Linie (ungestörte Schwingungszahl) findet Lorentz die Formel

$$k_0 = \frac{Ne^2}{2cg} = \frac{Ne^2\tau}{4cm},$$

worin N die Zahl der absorbierenden Moleküle in der Volumeneinheit, e die Ladung des schwingenden Zentrums und c die Lichtgeschwindigkeit ist. Demnach nimmt die Absorption in der Linienmitte umgekehrt proportional der Dämpfung, also direkt proportional der mittleren Zeitdauer zwischen zwei Störungen zu. Gleichzeitig aber nimmt die Halbweite mit wachsendem τ ab. Mit zunehmender Zeitdauer zwischen zwei Störungen, also mit abnehmender sekundlicher Zahl der Stöße auf einen elementaren Strahler wird eine Absorptionslinie schmäler und gleichzeitig in ihrer Mitte intensiver. Oder umgekehrt, Zunahme der sekundlichen Zahl der störenden Stöße macht eine Absorptionslinie breiter und gleichzeitig in ihrer Mitte weniger intensiv. Zu dieser Folgerung aus seiner Theorie macht Lorentz folgende Bemerkung: „Dieses Ergebnis, das auf den ersten Blick befremdlich erscheint, wird begreiflich, wenn man bedenkt, daß für Elektronen, welche lange Zeit ungestört fortschwingen können, also in dem Falle $n = n_0$, welcher für das Mitschwingen der günstigste ist, die Schwingungsamplitude sehr anwachsen kann, bevor ein Stoß statthat. Durch diesen kann dann ein großer Betrag der Schwingungsenergie in Wärme umgesetzt werden."

Die Lorentzsche Theorie der molstößlichen Verbreiterung von Absorptionslinien bildet die Grundlage weiterer theoretischer Untersuchungen über Linienverbreiterung. So hat W. Voigt (72, 73) in zwei gründlichen Arbeiten die Intensitätsverteilung in einer Absorptionslinie für den Fall gleichzeitiger molstößlicher und thermokinetischer Verbreiterung behandelt. Und Reiche (62) und Mandersloot (51) haben die Grundannahmen der Lorentzschen Theorie auf den Fall der Emissionslinien angewendet. Mandersloot hat die sich daraus ergebende Formel für die Intensitätsverteilung einer molstößlich verbreiterten Linie ausführlich abgeleitet, Reiche hat zunächst nur die von ihm gewonnene Schlußformel mitgeteilt. In der Hauptsache stimmen die Formeln der zwei Forscher überein. Es sei hier die Reichesche Formel mitgeteilt unter Benützung folgender Bezeichnungen:

n_0 Schwingungszahl der unverbreiterten Linie (Linienmitte),
n benachbarte laufende Schwingungszahl,
$\mu = n - n_0$,
E_0 der Emissionskoeffizient einer Gasschicht bei verschwindender Absorption,
e Ladung eines Emissionszentrums,
N spez. Zahl der Linienträger,
$\bar{\varrho}_0{}^2$ das mittlere Quadrat der Schwingungsamplitude unmittelbar nach einer Störung,
c Lichtgeschwindigkeit,
τ die mittlere Zeit zwischen zwei Störungen.

$$E_0 = \frac{e^2 n_0{}^4 \bar{\varrho}_0{}^2 N \tau}{12 \pi^2 c^3} \cdot \frac{1}{1 + \mu^2 \tau^2}.$$

Für den Absorptionskoeffizienten in schmalen Absorptionslinien gibt Reiche die Formel an

$$A_0 = \frac{2 \pi N e^2 \tau_0}{m c} \cdot \frac{1}{1 + \mu^2 \tau_0{}^2}.$$

Hierin ist $\frac{1}{\tau_0} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau^*}$, wo τ^* die mittlere Zeit zwischen zwei gaskinetischen Stößen ist. Gemäß diesen Formeln ist die molstößliche Verbreiterung einer Linie symmetrisch zu ihrer ungestörten Schwingungszahl (Linienmitte). Zudem kann für kleine Werte von μ sowohl E_0 wie A_0 proportional der Größe $e^{-\mu^2}$ gesetzt werden; demgemäß verläuft die molstößliche Verbreiterung nahe bei der Linienmitte ebenso wie die thermokinetische exponentiell. Die Halbweite der molstößlich verbreiterten Emissionslinie ist $\bar{\mu} = \frac{1}{\tau}$. Nach der Reicheschen Formel ist die Intensität in der Mitte einer Emissionslinie proportional der mittleren Dauer zwischen zwei Störungen, also umso kleiner, je größer die Zahl der sekundlichen Störungen ist; gleichzeitig wächst dabei die Halbweite der Linie, Verhältnisse, welche den Lorentzschen Folgerungen für molstößlich verbreiterte Absorptionslinien entsprechen.

Aus den Voraussetzungen der Theorie der molstößlichen Verbreiterung geht ohne weiteres hervor, daß es für die Größe der Halbweite gleichgültig ist, ob die Stöße, welche die Emission der einzelnen Linienträger stören, von Molekülen gleicher Art wie derjenigen des Trägers selbst oder von Molekülen anderer Art herrühren. Gemäß der Theorie tritt also eine molstößliche Verbreiterung ein, sowohl wenn der

Gasdruck der emittierenden oder absorbierenden Moleküle vergrößert als auch, wenn diesen ein fremdes Gas beigemischt wird.

Außer der Symmetrie hat die molstößliche Verbreiterung noch die Eigenschaft, daß die durch sie bewirkte Halbweite $\bar{\mu} = \frac{1}{\tau}$, ausgedrückt in Schwingungszahlen, unabhängig von der Art einer Linie ist. Die Größe $\frac{1}{\tau}$ oder $\frac{c \triangle \lambda}{\lambda^2}$ (Halbweite $\triangle \lambda$ in Wellenlängen) ist also gemäß der Theorie innerhalb einer Serie unabhängig von der Gliednummer einer Linie und ist auch für die Linien verschiedener Serien desselben Linienträgers gleich groß.

Nachdem im vorstehenden die Lorentzsche Theorie der molstößlichen Verbreiterung ausführlich besprochen ist, sei kurz noch die von Michelson (53) und Schönrock (67) gegebene, oben bereits erwähnte Theorie für Emissionslinien dargelegt. Ich folge dabei der Abhandlung Schönrocks. Es sei $\nu = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda}$, r die Länge eines ungestörten Wellenzuges, so ergibt sich aus dem Fourierschen Theorem für die Intensität im Abstand ν von der Linienmitte der Wert

$$i = \frac{C \sin^2(\pi \nu r)}{\nu^2}.$$

Hieraus berechnet sich die Halbweite in Schwingungszahlen ($\sec^{-1}$) zu

$$\bar{\mu} = \frac{1{,}39}{\pi} \frac{c}{r} = \frac{1{,}39}{\pi} \cdot \frac{1}{\tau},$$

in Wellenlängen (cm) zu

$$\triangle \lambda = \frac{1{,}39}{\pi} \frac{\lambda^2}{r} = \frac{1{,}39}{\pi} \frac{\lambda^2}{c\tau}.$$

Ist ferner L die mittlere freie Weglänge der Linienträger, $\bar{q}$ ihre mittlere Geschwindigkeit und finden die Zusammenstöße im thermodynamischen Zustand von der absoluten Temperatur T nur zwischen den Linienträgern selbst (Masse m) statt, so gilt

$$r = c \frac{L}{\bar{q}}$$

und somit

$$\triangle \lambda = \frac{1{,}39}{\pi} \frac{\lambda^2 \bar{q}}{c L}.$$

Weiter ist (R absolute Gaskonstante)

$$\bar{q} = \sqrt{\frac{8 R}{\pi}} \sqrt{\frac{T}{m}}$$

also

$$\triangle\lambda = \frac{1{,}39}{\pi c}\sqrt{\frac{8R}{\pi}}\frac{\lambda^2}{L}\sqrt{\frac{T}{m}}$$

oder

$$\triangle\lambda = 2{,}15 \cdot 10^{-7}\lambda\frac{\lambda^2}{L}\sqrt{\frac{T}{m}}.$$

Für die thermokinetische Halbweite (cm) war oben nach Schönrock der Wert abgeleitet worden

$$\triangle\lambda = 3{,}58 \cdot 10^{-7}\lambda\sqrt{\frac{T}{m}}.$$

Im thermodynamischen Zustand eines Gases, dessen Moleküle alle die Masse des Trägers einer Linie haben, verhält sich also die thermokinetische Halbweite zu der molstößlichen wie L zu λ. Bei niedrigem Druck (1 mm) kann darum die molstößliche Verbreiterung (λ von der Ordnung 10^{-5} cm) gegen die thermokinetische (L von der Ordnung 10^{-2} cm) vernachlässigt werden. Bei Atmosphärendruck (L von der Ordnung 10^{-6} cm) überwiegt dagegen die molstößliche Verbreiterung die thermokinetische.

12. Beobachtungen über molstößliche Verbreiterungen.

Wie A. A. Michelson als erster eine Theorie der molstößlichen Verbreiterung formulierte, so hat er auch als erster Beobachtungen zu ihrer Prüfung angestellt. Er hat nämlich mit seinem Interferometer die Halbweiten von Emissionslinien für verschiedene Gasdrucke ermittelt. Er hat auf diese Weise gefunden, daß die Halbweite angenähert durch die Formel $\triangle\lambda = \sqrt{\frac{T}{m}}\,\lambda(a + b\lambda p)$ dargestellt werden kann. Er betrachtet hierbei T als konstant für verschiedene Werte des Druckes p und deutet $a\lambda\sqrt{\frac{T}{m}}$ als thermokinetische, $b\lambda^2 p\sqrt{\frac{T}{m}}$ als molstößliche Verbreiterung. Dieses Resultat ist in der Tat in Einklang mit der Theorie der molstößlichen Verbreiterung; denn für sie ist die Halbweite in der Tat proportional $\frac{\lambda^2}{L}\sqrt{\frac{T}{m}}$, also auch $\lambda^2 p\sqrt{\frac{T}{m}}$. Wir dürfen indes in diesem Resultat nur eine qualitative Bestätigung der Theorie erblicken, jedenfalls aber überzeugt sein, daß in Michelsons Beobachtungen die molstößliche Verbreiterung wirksam war. Als Material zu einer quantitativen Prüfung der Theorie sind freilich die Angaben Michelsons nicht geeignet. Leider teilt er nämlich über seine Versuchsbedingungen so wenig mit, daß man sie kaum in quali-

tativer Hinsicht beurteilen kann. Die Wasserstofflinien hat er wohl an reinem Wasserstoff bei höheren Drucken untersucht; unter welchen Umständen er indes die Linien von Metallen (*Li*, *Zn*, *Cu*, *Mg*, *Au*) bei höheren Drucken untersucht hat, ist aus seiner Abhandlung nicht zu ersehen. Es scheint, daß er sie an dem Unterbrechungsfunken zwischen zwei Metallstücken in Wasserstoff von verschiedenen Drucken untersucht hat. Ist dies zutreffend, dann hat er mit recht verwickelten und veränderlichen Bedingungen gearbeitet. In dem Gemisch Metalldampf-Wasserstoff war die Temperatur und die Stromdichte sicherlich mit dem Drucke veränderlich. Bei höheren Drucken war die Stromdichte vermutlich schon so groß, daß neben der molstößlichen Verbreiterung die molelektrische wirksam wurde.

Eine andere qualitative Bestätigung hat die Theorie der molstößlichen Verbreiterung hinsichtlich des Einflusses eines beigemischten Gases auf die gesamte Absorption eines anderen Gases gefunden. Nach Lorentz ist die gesamte Absorption[1]) in einer molstößlich verbreiterten Linie

$$A = \frac{\pi I}{2\pi c m}\left\{ N c^2 z - \frac{\tau}{8 c m} (N c^2 z)^2 \right\},$$

wo I eine Konstante, z die Schichtlänge bedeutet. Hieraus ist ersichtlich, daß die gesamte Absorption mit zunehmender Zahl $\frac{1}{\tau}$ der sekundlichen Stöße, also mit abnehmendem τ größer wird. Mischt man demnach einem absorbierenden Gas bei konstanter Zahl N seiner Moleküle ein fremdes Gas bei, so nimmt τ ab, also die gesamte Absorption zu. Eine solche Erscheinung ist in der Tat von K. Ångström (1) und E. v. Bahr (2) festgestellt worden. Über die dabei erhaltenen Resultate gibt E. v. Bahr (3) folgenden Überblick:

„In dem Berichte über meine Untersuchungen über die qualitative Änderung der Absorption habe ich eben darauf hingewiesen, daß meine Resultate sich gut mit der Annahme vereinigen lassen, daß die Absorptionsbanden bei geringem Druck aus einzelnen Linien bestehen, die aber mit dem Drucke rasch breiter werden. Dieselben Versuche zeigen aber unzweideutig, daß ohnedies auch eine wirkliche Verstärkung der Absorption stattfindet. Von zwei gleichen Rohren ist das eine (*A*) mit Stickstoffoxydul und Luft bis zu einem Drucke von

1) Mit der Abhängigkeit der Absorption von Schichtdicke und Strahlerzahl haben sich auch eingehend R. Ladenburg und F. Reiche (45) beschäftigt.

6—700 mm gefüllt, das andere (B) mit reinem Stickstoffoxydul in solcher Menge, daß die beiden Rohre quantitativ die gleiche Absorption geben. Haben die Rohre eine qualitativ verschiedene Absorption, so müssen sie zusammen eine größere Absorption bewirken, als wenn man zwei Rohre B, d. h. zwei Rohre mit derselben Menge absorbierenden Gases und demselben Druck, hintereinander setzt. Dies ist auch tatsächlich der Fall, wenn B einen sehr niedrigen Druck hat, aber schon, wenn der Druck in B 50 mm beträgt, ist der Unterschied unsicher."

Das gleiche Resultat wie Ångström und v. Bahr für ultrarote Absorption hat E. Warburg (74) für ultraviolette Absorption gefunden. Er hat nämlich gezeigt, daß die ultraviolette Absorption des Sauerstoffs bei λ 0,209 μ durch Zusatz von Stickstoff vergrößert wird. Ähnlich wie durch Beimischung eines fremden Gases kann die gesamte Absorption eines Gases auch durch Erhöhung des Druckes bei konstantem Wert des Produktes Nx in der obigen Formel infolge Verkleinerung von τ vermehrt werden, eine Folgerung, die von den oben erwähnten Forschern ebenfalls bestätigt wurde.

Was die gesamte Emission in einer molstößlich verbreiterten Linie betrifft, so dürfte die Theorie, ähnlich wie für die gesamte Emission, folgern lassen, daß sie durch Vermehrung der störenden Stöße $\left(\frac{1}{\tau}\right)$ verringert wird. Jedenfalls läßt sich aus Fluoreszenzbeobachtungen folgern, daß sie in einer Reihe von Fällen durch die Zusammenstöße der emittierenden Moleküle mit fremden Molekülen verkleinert wird. Dies hat R. W. Wood (76) und W. Steubing (70) für die Fluoreszenz des Quecksilberdampfes und R. W. Wood (77) für diejenige des Jods nachgewiesen.

Große Verdienste um die experimentelle Erforschung der molstößlichen Verbreiterung hat sich Ch. Füchtbauer erworben. Zunächst hat er in einer qualitativen Untersuchung (20) den überzeugenden Beweis geführt, daß Absorptionslinien eines Gases von bestimmtem Teildruck durch Beimischung eines zweiten Gases verbreitert werden. Er zeigte dies an Absorptionslinien des Brom- und Joddampfes. Als Spektrographen benutzte er hierbei ein Stufengitter. Dessen große Dispersion zwang, dem kontinuierlichen Grund für die Absorptionslinien eine sehr große Intensität zu geben. Diese schwierige Aufgabe löste Füchtbauer dadurch, daß er als Grund verbreiterte Linien, nämlich Hg Linien einer unter hohem Druck brennenden Bogenlampe verwandte. Er erhielt so z. B. für Jodlinien folgendes Resultat: „Auch bei Jod

zeigt der evakuierte Kolben schon bei Zimmertemperatur und viel besser bei dem immer noch geringen Dampfdruck, der einer Temperatur von etwa 40° entspricht, äußerst scharfe dunkle Linien, z. B. auf dem Grund der verbreiterten grünen Quecksilberlinie. Fassen wir speziell eine charakteristische Gruppe von drei Linien (von einigen Hundertstel Å.-E. gegenseitigem Abstand) ins Auge. Sie sind in dem ein fremdes Gas von Atmosphärendruck enthaltenden Kolben verbreitert, und zwar so stark, daß sie gerade zu einer verwaschenen Bande zusammengeflossen sind. Gleichzeitig sieht man sehr deutlich, wenn man die stärkste Linie ins Auge faßt, daß dabei die Absorption an der Stelle größter Absorption zurückgeht."

Nach dieser qualitativen Untersuchung ging Füchtbauer zu quantitativen Messungen molstößlicher Verbreiterungen über. Er arbeitete zusammen mit C. Schell (23) geeignete Methoden hierfür aus und wandte sie zunächst auf die *D*-Linien an; am eingehendsten untersuchten dann mit ihrer Hilfe Füchtbauer und W. Hofmann (21, 22) Cäsium-Linien.

Sie wählten mit Umsicht die Versuchsbedingungen so, daß sie für das alleinige Auftreten der molstößlichen Verbreiterung sehr günstig waren. Die von ihnen untersuchten Linien gehören als Komponenten eines Duplets zu der Hauptserie des Cäsiums, nämlich die Linien λ 4555 und 4593 Å.; die Temperatur des *Cs*-Dampfes blieb unterhalb 400°. Die thermokinetische Halbweite der Linien

$$\mu = \frac{\triangle \lambda}{\lambda^2} \cdot c = 3{,}58 \cdot 10^{-7} \frac{c}{\lambda} \sqrt{\frac{T}{m}}$$

blieb darum unter $4 \cdot 10^8$ sec^{-1}. Die Zahl der Stöße auf die *Cs*-Linienträger machten sie dadurch groß, daß sie dem verdünnten *Cs*-Dampf Stickstoff von mehr als 760 mm Druck beimischten; die daraus nach der Theorie sich ergebende molstößliche Halbweite war darum größer als 10^{11} sec^{-1}, also ungefähr 10^3 mal größer als die dagegen vernachlässigbare thermokinetische Halbweite. Als Spektralapparat benutzten Füchtbauer und Hofmann einen Mehrprismen-Apparat; dessen Dispersion betrug bei λ 4555 Å. 0,702 mm auf 1 Å. Die Breite einer mit diesem Apparat erhaltenen scharfen Linie war sehr klein im Vergleich zu der Breite der verbreiterten *Cs*-Linien; sie durften darum mit Recht annehmen, daß die von ihm gelieferte Intensitätsverteilung in den *Cs*-Absorptionslinien nur wenig von der wahren abwich. Durch ein besonderes photometrisches Verfahren rechneten sie die Schwärzungen in den photographischen Aufnahmen der Linien in Intensitäten

um. Die Messungen von Füchtbauer und Hofmann sind in jeder Hinsicht mit Sorgfalt ausgeführt und dürfen eine ziemlich große Genauigkeit beanspruchen.

Gemäß der Theorie ist die Halbweite $\mu = \frac{1}{\tau}$ proportional dem Druck des Gases, dessen Moleküle auf die Linienträger stoßen. In dieser Hinsicht teilen Füchtbauer und Hofmann folgendes Resultat mit: „Wir haben nun viele Aufnahmen gemacht in der Weise, daß bei konstanter Temperatur (also auch bei konstantem Dampfdruck) der Druck mit dem Hebegefäß von 1180 mm Quecksilber auf den doppelten Betrag 2360 mm gesteigert wurde. Es hat sich dabei die vermutete Proportionalität (der Halbweite) mit dem Druck im allgemeinen bestätigt. Im einzelnen ergaben sich bei der Steigerung aufs Doppelte Abweichungen bis zu 14 Proz." Hinsichtlich der Proportionalität zwischen Halbweite und Gasdruck kann also die Lorentzsche Theorie wenigstens in einem kleinen Bereich und in Annäherung als bestätigt gelten.

Eine andere Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung ergab sich hinsichtlich des Absorptionskoeffizienten für die Linienmitte. Gemäß der Theorie ist er der Halbweite $\frac{1}{\tau}$, also dem Gasdruck umgekehrt proportional. In der Tat finden Füchtbauer und Hofmann den Absorptionskoeffizienten umgekehrt proportional dem Gasdruck, als sie diesen von 1575 auf 2360 mm steigern.

Für die beiden untersuchten Linien des *Cs*-Duplets finden sie Gleichheit der Halbweite, wie es die Theorie verlangt.

Diese Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie darf einerseits als Beweis gelten, daß durch die zwischenmolekularen Stöße auf den Träger einer Linie diese in der Tat verbreitert wird. Andererseits haben aber die Beobachtungen von Füchtbauer und Hofmann auch Abweichungen von der Theorie ergeben, welche zu dem Schluß nötigen, daß diese in ihrer gegenwärtigen Form die Wirklichkeit in dem Falle der *Cs*-Hauptserienlinien weder treu noch vollständig wiederzugeben vermag.

Die erste Abweichung zwischen Theorie und Beobachtung besteht darin, daß die *Cs*-Linien unter den von Füchtbauer und Hofmann gewählten Bedingungen bei einem Stickstoffdruck von 2360 mm merklich dissymmetrisch in der Weise verbreitert sind, daß die Absorptionskoeffizienten auf der roten Seite der Linienmitte größer als in gleichem Abstand auf der blauen Seite sind. Die molstößliche Verbreiterung

kann dagegen nach der Theorie nur völlig symmetrisch sein. Hieraus ist zu schließen, daß neben ihr noch eine andere Wirkung tätig war, welche die Frequenz der *Cs*-Linien etwas erniedrigte, also eine andere Art von Verbreiterung, welche dissymmetrisch verläuft. Dies konnte nicht die thermokinetische Verbreiterung sein, denn diese ist selbst streng symmetrisch. Es ist aber möglich, daß neben der molstößlichen noch die molelektrische Verbreiterung wirksam war, die ja, wie wir unten sehen werden, häufig dissymmetrisch ist. Nun aber ist diese Art von Verbreiterung bei den Hauptserienlinien verhältlich klein und besonders klein für große Atomgewichte. Sollte sie bei den *Cs*-Linien unter den angegebenen Bedingungen in der Tat merklich sein, so wäre kaum Aussicht vorhanden, daß es einen Fall gibt, in dem die molstößliche Verbreiterung für sich allein ohne merkliche Mitwirkung der thermokinetischen oder der molelektrischen Verbreiterung auftritt.

Außer dieser qualitativen Abweichung haben Füchtbauer und Hofmann auch einen quantitativen Unterschied zwischen den Werten der Theorie und der Messung für die Halbweite der *Cs*-Linien festgestellt. Sie haben nämlich die sekundliche Zahl der Zusammenstöße eines *Cs*-Moleküls von der Masse m mit Stickstoffmolekülen von der Masse m_1 und von der Zahl n_1 in der Volumeneinheit gemäß folgender Formel der kinetischen Gastheorie berechnet:

$$\zeta = 2\sigma^2 n_1 \sqrt{\pi} \sqrt{\overline{c_m^2}} \sqrt{\frac{2}{3} \frac{m + m_1}{m_1}},$$

worin σ die Summe der zwei Molekülradien, $\overline{c_m^2}$ das mittlere Geschwindigkeitsquadrat für ein *Cs*-Molekül bedeutet. Für $p = 2360$ mm und $T = 402,76^0$ finden sie so für $\zeta = 1,0 \cdot 10^{10}$ sec^{-1}, für die sekundliche Zahl der Störungen in der Lichtemission dagegen $\frac{1}{\tau} = 3,2 \cdot 10^{11}$ sec^{-1}, also einen 32 mal größeren Wert. Nun kann man ja zur Beseitigung dieser Abweichung zwischen Theorie und Beobachtung die Annahme einführen, daß „der Wirkungsradius, auf den genähert ein Molekül die Elektronenschwingungen eines anderen stört, etwa $\sqrt{32} = 5,6$ mal so groß ist wie die Distanz, bei deren Erreichung es das andere aus seiner Bahn merklich ablenkt". Indes muß man sich klar machen, daß mit dieser Annahme die Theorie der molstößlichen Verbreiterung an Strenge verliert. Denn wollte man jene Annahme in die Voraussetzungen dieser Theorie aufnehmen, so ergäbe sich sofort die Folgerung, daß dann der „Störungsradius" von Molekülen, aus der Verbreiterung verschiedener Linien zu dem gaskinetischen

Radius in einem konstanten Verhältnis stehe. Dies ist indes nicht der Fall; denn aus den Beobachtungen von Füchtbauer und Schell an den D Linien berechnet sich der Störungsradius nicht 5,6, sondern 4,2 mal so groß als aus der kinetischen Gastheorie. Aber selbst wenn man für jede Molekülart ein besonderes Verhältnis seines Störungsradius zu seinem gaskinetischen Radius einführt, bedeutet der verhältlich große Wert des Störungsradius eine Vergrößerung einer prinzipiellen Schwierigkeit der Theorie.

Diese ist nämlich offenbar auf der Voraussetzung aufgebaut, daß die Zeitdauer der Störung sehr klein ist im Verhältnis zu der Zeitdauer der ungestörten Lichtemission. Dann kann man die Intensität der Emission während der Störung selbst gegen die Intensität der Emission außerhalb der Störung vernachlässigen. Über die mittlere Zeitdauer einer Störung wissen wir nun nichts Bestimmtes. Man kann lediglich als wahrscheinlich annehmen, daß sie von der Ordnung der Zeit ist, welche ein Molekül braucht, um mit der mittleren Geschwindigkeit den doppelten Störungsradius σ zu durchlaufen. Setzen wir diesen gleich $1 \cdot 10^{-7}$ cm, die mittlere Geschwindigkeit gleich v, so ist die Zeitdauer der Emission innerhalb eines zwischenmolekularen Feldes $T_i = \frac{2 \cdot 10^{-7}\,\text{sec}}{v}$. Die mittlere freie Weglänge zwischen zwei aufeinanderfolgenden Durchtritten durch den Störungsbereich ist $\lambda = \frac{1}{\pi \sqrt{2}\, n \sigma^2}$, wo n die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit ist für den Fall, daß sehr wenige Linienträger unter verhältlich sehr vielen stoßenden Molekülen (n) verteilt sind. Für den Wert $n = 2{,}7 \cdot 10^{19}\,\text{cm}^{-3}$ bei 760 mm Druck berechnet sich dann λ zu $1 \cdot 10^{-6}$ cm, die mittlere Zeitdauer ungestörter Emission außerhalb eines zwischenmolekularen Kraftfeldes zu $T_a = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{v}$ sec. Bei 760 mm Druck der störenden Moleküle und bei einem Störungsradius von $1 \cdot 10^{-7}$ cm hat somit das Verhältnis der Zeit T_a außerfeldlicher Emission zur Zeit T_i innerfeldlicher Emission den Wert 5. Schon unter diesen Bedingungen kann also die innerfeldliche Emission nicht mehr streng gegen die außerfeldliche vernachlässigt werden, noch weniger ist dies der Fall bei etwa 3 mal so großen Drucken, wie sie Füchtbauer und Hofmann bei ihren Messungen verwandten. Denn hierbei hatte das Verhältnis T_a/T_i den Wert 1,7. Es ist darum nicht verwunderlich, wenn unter diesen Bedingungen die Linienverbreiterung

einen Zug, die Dissymmetrie, aufweist, der sich nicht aus den Voraussetzungen der Lorentzschen Theorie ableiten läßt.

Wenn nun auch durch die vorausgehenden Darlegungen festgestellt ist, daß die Lorentzsche Theorie der molstößlichen Verbreiterung in ihren jetzigen Voraussetzungen die Wirklichkeit weder qualitativ noch quantitativ genau wiederzugeben vermag, so ist sie doch in wesentlichen Punkten soweit bestätigt worden, daß wir ihre Grundlagen für richtig halten und das Vorkommen der molstößlichen Verbreiterung für erwiesen halten dürfen. Ihre quantitative Prüfung durch Füchtbauer hat zudem Wege zu ihrem Ausbau gezeigt. Für große Drucke muß sie nämlich das Dazwischentreten der molelektrischen Verbreiterung berücksichtigen und auch für kleinere Drucke muß sie mit Rücksicht auf die störenden Wirkungen zwischenmolekularer Felder ihre Voraussetzungen erweitern. Eines der wichtigsten Resultate der experimentellen Prüfung der Theorie ist nämlich die Folgerung, daß der Störungsradius für eine bestimmte Linie erheblich größer ist als der gaskinetische Wirkungsradius der zusammenstoßenden Moleküle. Wenn sich der Störungsradius im Verhältnis zum gaskinetischen Wirkungsradius für verschiedene Linienträger verschieden ergibt, so liegt folgende Vertiefung der Auffassung von der Störung der Schwingungen des Zentrums einer Linie nahe. Diese Störung ist eine Wirkung der an der Oberfläche der Moleküle sitzenden Kraftfelder, diese sind hinsichtlich ihrer störenden Wirkung auf lichtschwingende Zentren in größeren Abständen von den Molekülen als in der gaskinetischen Theorie zu berücksichtigen. Da das elektrische Feld eine erhebliche Frequenzänderung hervorbringt und nach allem, was wir von der Struktur der Atome wissen, an deren Oberfläche starke elektrische Felder vorkommen, so sind die Kraftfelder, welche in den Zusammenstößen der Moleküle die Lichtschwingungen ihrer Zentren stören, vermutlich in erster Linie elektrische Felder und die Störung der Schwingungen besteht in einer mehr oder minder großen, mehr oder minder raschen Frequenzänderung. Von diesem Standpunkt aus verstehen wir ohne weiteres, daß der Störungsradius sowohl abhängt von der Art des Linienträgers wie des ihn stoßenden Moleküls und daß er vor allem auch für verschiedene Linien desselben Trägers verschieden groß ist. So ist der Störungsradius von positiven und negativen Ionen wahrscheinlich sehr viel größer als derjenige neutraler Moleküle. Ferner ist er für die Glieder höherer Nummer einer Serie vermutlich größer als für Glieder niedriger Nummer. Bis jetzt hat sich nämlich in allen untersuchten Fällen ergeben, daß das elektrische Feld die Frequenz

einer Serienlinie mit zunehmender Nummer in wachsendem Maße ändert.

Sind die vorstehenden Überlegungen richtig, dann erscheint die molstößliche Verbreiterung in erster Linie als eine Wirkung der zwischenmolekularen elektrischen Felder. Diese besteht darin, daß durch sie die Frequenzen der Linienträger während einer Zeitdauer etwas geändert werden, die klein ist verglichen mit der mittleren Zeitdauer zwischen zwei aufeinanderfolgenden Störungen. Ist diese Voraussetzung nicht mehr erfüllt, wird also die Störungsdauer von der Ordnung der Zeitdauer der ungestörten Schwingungen, dann macht sich in der Größe und dem Vorzeichen der Verbreiterung die Größe und das Vorzeichen der Frequenzänderung durch das elektrische Feld unmittelbarer bemerkbar. Die Verbreiterung in diesem Falle haben wir molelektrisch genannt. Und obwohl die molstößliche Verbreiterung ihren letzten Grund vermutlich auch in der Wirkung zwischenmolekularer elektrischer Kraftfelder hat, sei die Bezeichnung molelektrische Verbreiterung nur in dem vorstehenden beschränkten Sinne gebraucht.

Die vorausgehenden Überlegungen lassen den Zusammenhang zwischen molstößlicher und molelektrischer Verbreiterung überschauen. Man kann die Verschiedenheit der Störungsradien verschiedener Linien nicht verstehen, wenn man ihre verschiedene Empfindlichkeit gegen ein äußeres elektrisches Feld nicht berücksichtigt. Und andererseits sieht man ein, daß die molelektrische Verbreiterung notwendig mit der molstößlichen Verbreiterung verknüpft ist, da ja die Schwingungen der Linienzentren nicht in zeitlich konstanten zwischenmolekularen elektrischen Feldern erfolgen, sondern die durch diese hervorgerufenen Frequenzänderungen zeitlichen Schwankungen unterworfen sind. Bei der Besprechung der molelektrischen Verbreiterungen und den im Lichtbogen und Funken auftretenden Verbreiterungen werden wir auf diesen Zusammenhang zwischen den zwei Arten von Verbreiterung zurückzukommen haben. Bevor wir hierzu übergehen, sei der Einfluß der Eigenabsorption in einer Lichtquelle auf die Intensitätsverteilung in ihren Linien beleuchtet, da hierauf bei der Beurteilung der Beobachtungen Rücksicht zu nehmen ist, die weiter unten besprochen und insbesondere zum Nachweis der molelektrischen Verbreiterung angeführt werden.

Als Anhang zu diesem Abschnitt sei noch der Hinweis auf die molstößliche Verbreiterung der Linien von α- und Kanalstrahlen gegeben. Die sekundliche Zahl $\frac{1}{\tau}$ der Störungen, welche ein α-Strahl

(zweiwertiges positives Heliumatomion) von $1 \cdot 10^9$ cm sec^{-1} Geschwindigkeit in Luft von 760 mm Druck erfährt, hat für $\sigma = 1 \cdot 10^{-7}$ cm, also für $L = 1 \cdot 10^{-6}$ cm den Wert 10^{15} sec^{-1}. Die mittlere Halbweite einer Linie von der Länge $\lambda = 5 \cdot 10^{-5}$ cm beträgt darum

$$d\lambda = \frac{\lambda^2}{c} \frac{1}{\tau} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$$

oder 8000 Å., die Linien des α-Strahls müssen demnach zu einem kontinuierlichen Spektrum verschwimmen und sich der Beobachtung entziehen. Ein Kanalstrahl von $4 \cdot 10^7$ cm sec^{-1} Geschwindigkeit, der im Wasserstoff von 0,76 mm Druck verläuft, erfährt bei einem Störungsradius von $1 \cdot 10^{-7}$ cm im Mittel in der Sekunde $5 \cdot 10^{10}$ störende Stöße; eine von ihm emittierte Linie von $5 \cdot 10^{-5}$ cm Länge nimmt darum eine molstößliche Halbweite von 0,42 Å. an.

V. Einfluß der Eigenabsorption auf die Intensitätsverteilung von Spektrallinien.

13. Absorptive Vergrößerung einer Verbreiterung.

Schon frühzeitig haben mehrere Forscher erkannt, daß die Absorption, welche das Licht auf seinem Wege in seiner Quelle selbst erfährt, die Intensitätsverteilung einer verbreiterten Spektrallinie beeinflussen kann. Die Absorption hängt ab von der Dicke der Lichtquelle in der Sehlinie und von der Dichte der Strahler gleicher Frequenz. Somit ist die Intensitätsverteilung einer Spektrallinie im allgemeinen etwas veränderlich mit der Schichtdicke und mit der Strahlerdichte; da diese vielfach mit wachsender Dichte des Gases oder Dampfes, aus dem die Strahler gebildet werden, zunimmt, so erscheint die Intensitätsverteilung einer Spektrallinie in vielen Fällen auch mit der Gas- oder Dampfdichte veränderlich.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Absorption auf die Intensitätsverteilung von Spektrallinien sind zwei Hauptfälle zu unterscheiden, nämlich erstens der Fall, daß die Lichtquelle entlang der ganzen sie durchsetzenden Sehlinie gleichmäßig beschaffen oder homogen ist, zweitens der Fall, daß sie sich aus optisch verschiedenen Schichten senkrecht zur Sehlinie zusammensetzt. Zunächst sei der Fall der optisch homogenen Lichtquelle betrachtet. Er ist bereits von F. Zöllner (78) zum Gegenstand einer theoretischen Untersuchung gemacht worden und wir können im folgenden seinen Gedankengang in der Hauptsache unverändert übernehmen, um uns klar zu machen, daß die Absorption

in einer verbreiterten Spektrallinie eine Vergrößerung von deren Halbweite zur Folge hat.

Die Emission einer Schicht von der Dicke dl sei $e_1 dl$ für die Wellenlänge λ_1, die Absorption derselben Schichtdicke für dieselbe Wellenlänge sei $a_1 dl$; es sei also $de_1 = - e_1 a_1 dl$. Die von der Schicht dl aus der Tiefe l der Lichtquelle nach außen gelangende Emission ist somit $e_1 e^{-a_1 l} dl$; die nach außen gelangende Gesamtemission in der Wellenlänge λ_1 für die ganze Dicke L der Lichtquelle ist demnach $E_1 = \frac{e_1}{a_1}[1 - e^{-a_1 L}]$; die Emission in der benachbarten Wellenlänge λ_2 der Verbreiterung ist $E_2 = \frac{e_2}{a_2}[1 - e^{-a_2 L}]$. Das Verhältnis der Intensitäten zweier Wellenlängen ist demnach

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{e_1}{e_2}\frac{a_2}{a_1}\frac{1 - e^{-a_1 L}}{1 - e^{-a_2 L}};$$

bei verschwindender Absorption ($L = 0$) wird dieses Verhältnis $\frac{E_1}{E_2} = \frac{e_1}{e_2}$. Ist λ_1 die Wellenlänge der maximalen Intensität der Spektrallinie, λ_2 die Wellenlänge der halb so großen Intensität, ist also $\frac{E_1}{E_2} = 2$, so hat bei verschwindender Absorption $\left(\frac{E_1}{E_2} = \frac{e_1}{e_2} = 2\right)$ die Halbweite $\lambda_1 - \lambda_2$ der Linie ein Minimum. Mit zunehmender Absorption wächst sie an; soll nämlich $\frac{E_1}{E_2}$ den konstanten Wert 2 behalten, so muß $\frac{e_1}{e_2}$ in demselben Verhältnis größer gewählt werden, in welchem der Faktor $\frac{a_2}{a_1}\frac{1 - e^{-a_1 L}}{1 - e^{-a_2 L}}$ von dem Werte 1 weg einem kleineren Werte zustrebt. Vergrößerung des Verhältnisses $\frac{e_1}{e_2}$ bedeutet aber Vergrößerung der Halbweite $\lambda_1 - \lambda_2$. Hierbei ist vorausgesetzt, daß die Emission und die Absorption ihr Maximum in derselben Wellenlänge haben.

Nun nimmt a mit der Strahlerdichte zu, ist ihr in vielen Fällen proportional; so kommen wir zu der allgemeinen Folgerung, daß die Halbweite einer Spektrallinie durch die Wirkung der Absorption vergrößert wird, daß sie also bei konstanter Schichtdicke der Lichtquelle mit der Strahlerdichte zunimmt und ebenso bei konstanter Strahlerdichte mit wachsender Schichtdicke.

Wie die Halbweite, so nimmt auch die mit dem Auge oder der photographischen Platte wahrnehmbare ganze Breite einer Linie zu mit

wachsender Strahlerdichte und Schichtdicke. Es rückt eben die mit diesen Mitteln gerade noch wahrnehmbare Randintensität gemäß der Formel $E = \frac{e}{a}(1 - e^{-aL})$ mit zunehmendem a und L immer weiter weg von der Wellenlänge des Höchstwertes der Intensität einer Linie nach entfernteren Wellenlängen der Verbreiterung. Diese Erscheinung ist jedem Spektralanalytiker bekannt und wird wohl allgemein in der vorstehenden Weise gedeutet. Sie ist leicht an zahlreichen Metallinien im Lichtbogen zu beobachten, wenn die Dichte des Metalldampfes in diesem erhöht wird. Und bei Flammenlinien, so bei den D-Linien, hat Gouy (27) frühzeitig darauf hingewiesen, daß bei Zunahme der Dampfdichte die Intensität in der Verbreiterung rascher anwächst als in der Wellenlänge der unverbreiterten Linie.

Wie aus dem Vorhergehenden ohne weiteres ersichtlich ist, bewirkt die Eigenabsorption einer Lichtquelle nicht selbst eine Frequenzänderung oder Verbreiterung, sondern beeinflußt lediglich die Intensitätsverteilung in der Verbreiterung einer Linie, welche durch andere Faktoren bewirkt ist. Die gekennzeichnete Vergrößerung einer Verbreiterung durch Eigenabsorption kann man benützen, um eine Verbreiterung, welche unter gewissen Bedingungen (kleine Schichtdicke und Strahlerdichte) für einen bestimmten Spektralapparat nicht wahrnehmbar ist, so groß zu machen, daß sie der Beobachtung zugänglich wird.

Die vorstehenden allgemeinen Überlegungen über die Vergrößerung der Verbreiterung durch Eigenabsorption einer Lichtquelle gelten qualitativ für jede Art von Verbreiterung; dieser Einfluß der Absorption ist aber für verschiedene Arten verschieden groß je nach der Verknüpfung von Verbreiterung und Absorption, so für die molstößliche Verbreiterung größer als für die thermokinetische. Dies kommt in Formeln zum Ausdruck, welche Reiche für die Halbweite der thermokinetischen und der molstößlichen Verbreiterung im Falle endlicher Schichtdicke mitgeteilt hat. Sie seien in Nachstehendem wiedergegeben.

Es sei

n_0 die Eigenschwingungszahl einer unverbreiterten Linie, also die Schwingungszahl ihres Intensitätsgipfels im Falle ihrer symmetrischen Verbreiterung,

n die laufende Schwingungszahl,

$\mu = n - n_0$,

μ die Halbweite einer Linie,

$\bar{q}$ die mittlere Geschwindigkeit der Träger einer Linie,

c die Lichtgeschwindigkeit,

e die Ladung, m die Masse eines Elektrons,
$\mathfrak{N}$ die Strahlerdichte,
l die Schichtdicke,
τ die mittlere Zeit zwischen zwei Störungen der Elektronschwingungen,
τ^* die mittlere Zeit zwischen zwei gaskinetischen Stößen,
$\frac{1}{\tau_0} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau^*}.$

Im Falle der thermokinetischen Verbreiterung gilt dann

$$\mu = \frac{n_0}{2} \sqrt{\pi} \frac{q}{c} \sqrt{\lg \left[\frac{B}{\lg \left(\frac{2}{1 + e^{-B}} \right)} \right]}$$

$$B = \frac{4 \pi e^2 \mathfrak{N} l}{m n_0 q}.$$

Ist B groß, so wird

$$\mu = \frac{n_0}{2} \sqrt{\pi} \frac{q}{c} \sqrt{\lg B}.$$

Im Falle der molstößlichen Verbreiterung gilt

$$\mu = \frac{1}{\tau_0} \sqrt{\frac{C}{\lg \left(\frac{2}{1 + e^{-C}} \right)} - 1}$$

$$C = \frac{2 \pi e^2 \mathfrak{N} \tau_0 l}{c m}$$

Ist C groß, so wird

$$\mu = \frac{1}{\tau_0} \sqrt{C}.$$

Diese Formeln lehren, daß sowohl die thermokinetische, wie die molstößliche Halbweite einer Linie mit wachsender Schichtdicke l und wachsender Strahlerdichte $\mathfrak{N}$ zunehmen; indes ist diese Zunahme bei der thermokinetischen Verbreiterung nur gering, viel größer ist sie bei der molstößlichen Halbweite, diese ist angenähert proportional der Quadratwurzel aus dem Produkt der Strahlerdichte und der Schichtdicke.

14. Absorptive Vergrößerung der Verschiebung des Intensitätsgipfels.

Der zweite Hauptfall des Einflusses der Absorption auf die Intensitätsverteilung einer Linie liegt dann vor, wenn die Sehlinie des Beobachters hintereinander liegende optisch verschiedene Schichten

der Lichtquelle durchsetzt, wenn also diese entlang der Sehlinie optisch inhomogen ist, insonderheit in aufeinanderfolgenden Schichten verschiedene Temperaturen besitzt. Hierbei kann die geometrische Form der verschiedenen Schichten der anomalen Dispersion des Lichtes den Anlaß geben, die Intensitätsverteilung einer Linie in mannigfaltiger Weise zu beeinflussen. Die Untersuchung dieser Erscheinungen, besonders in Anwendung auf die Sonne verdanken wir W. H. Julius[1]). Aus Raummangel kann hier leider nicht darauf eingegangen werden. Wir beschränken uns vielmehr auf die Untersuchung des Falles, daß die in das Gesichtsfeld des Beobachters eintretenden Strahlen alle senkrecht die Grenzflächen der optisch verschiedenen Schichten der Lichtquelle durchsetzen, und vernachlässigen in erster Annäherung den Einfluß der normalen Dispersion[2]).

Hinsichtlich der Intensitätsverteilung einer Linie aus einer optisch inhomogenen Lichtquelle, z. B. aus der Flamme, dem Lichtbogen oder dem Funken, liegen die Verhältnisse so verwickelt, daß es vorläufig weder der Theorie noch der Beobachtung möglich ist, sie quantitativ in Übereinstimmung mit der Wirklichkeit zu zergliedern. Zum qualitativen Verständnis der typischen Fälle von Linienverbreiterungen solcher Lichtquellen genügt es, wenn wir das Zusammenwirken von Absorption und Emission in ihnen auf Grund einer einfachen Annahme uns klar machen. So sei angenommen, daß die Lichtquelle nur aus zwei in sich homogenen Schichten zusammengesetzt sei, nämlich einer vom Beobachter in der Sehlinie entfernteren Schicht (Kern), in welcher wir die Eigenabsorption vernachlässigen können, und einer näheren Schicht (Mantel), in welcher wir die Eigenemission vernachlässigen dürfen. Die zum Beobachter aus dem Kern der Lichtquelle gelangende Emission erfahre also auf ihrem Wege durch den Mantel eine Absorption. Die beobachtete Intensitätsverteilung einer Linie geht dann aus der Über-

1) W. H. Julius, Arbitrary distribution of light in dispersion bands, and its bearing on spectroscopy and astrophysics. Astrophys. Journ. **25**, 95—115, 1907; Les raies de Fraunhofer et la dispersion anomale de la lumière. Arch. Néerl. **1**, 231—238, 1912; Absorption sélective et diffusion anomale de la lumière dans des masses étendues des gaz. Arch. Néerl. **1**, 239—258, 1912; Beobachtungen über anomale Dispersion des Lichtes in Gasen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **10**, 62—67, 1911; Radial motion in sunspots. Astrophys. Journ. **40**, 1—32, 1914.

2) Auch die Darlegungen Cottons (8) über dissymmetrische thermokinetische Verbreiterung infolge anormaler Dispersion seien hier lediglich erwähnt.

lagerung einer Emissions- und einer Absorptionslinie hervor. Zur Veranschaulichung der in Betracht kommenden Verhältnisse ist für vier Hauptfälle in den Figuren 3—6 gestrichelt nach unten die Verteilungskurve für die Absorption einer Linie im Mantel, nach oben gestrichelt die Kurve für die Emission und ausgezogen die Verteilungskurve für die beobachtete Emissionslinie gezeichnet. Im Falle der Figuren 3 und 4 ist angenommen, daß die Emissions- und die Absorptions-

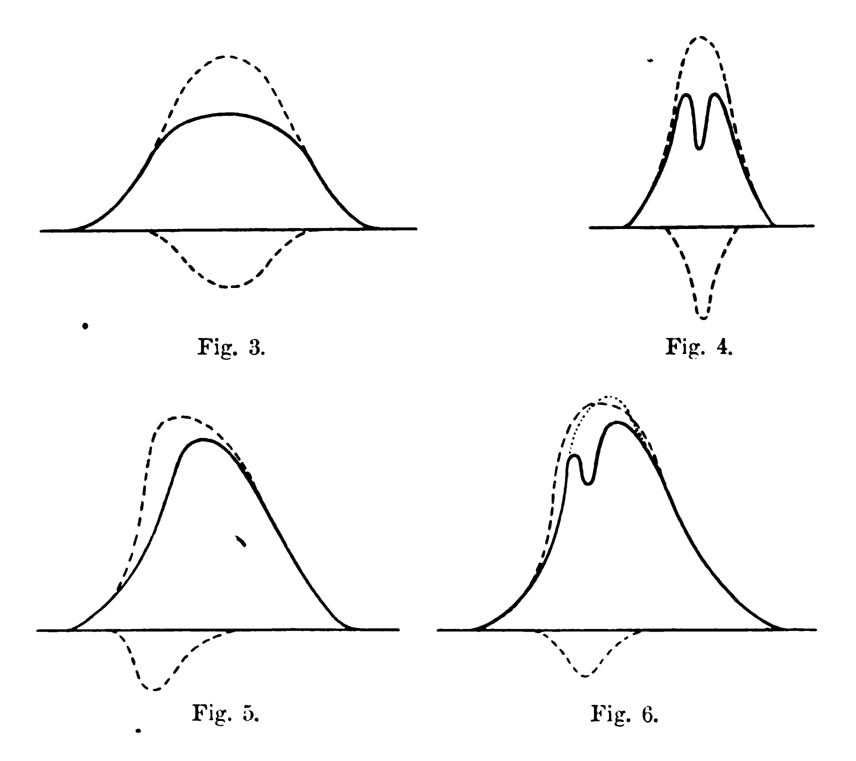


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 5. Fig. 6.

linie symmetrisch verbreitert ist, und zwar ist in Fig. 3 die Absorptionslinie stark, in Fig. 4 schwach verbreitert. Infolgedessen erscheint durch die Absorption in Fig. 3 lediglich die Halbweite der beobachteten Emissionslinie im Verhältnis zur reinen Emissionslinie stark vergrößert, in Fig. 4 dagegen liegt der Fall der symmetrischen Selbstumkehr einer Linie vor. In diesen beiden Fällen wird durch den Einfluß der Absorption der Intensitätsgipfel der beobachteten Linie nicht gegen denjenigen der reinen Emissionslinie verschoben. Anders liegt der Fall bei dissymmetrischer Verbreiterung einer Emissionslinie unter gleich-

zeitiger Verschiebung ihres Intensitätsgipfels gegen denjenigen der Absorptionslinie. Dieser Fall ist in der Fig. 5 angenommen. Wie aus ihr ohne weiteres zu ersehen ist, wird durch den Einfluß der Absorption die Verschiebung des Intensitätsgipfels der beobachteten Emissionslinie gegenüber der Absorptionslinie im Verhältnis zu derjenigen des Gipfels der reinen Emissionslinie vergrößert. Im Falle der Fig. 6 ist eine geringere einseitige Verbreiterung der reinen Emissionslinie angenommen; die beobachtete Linie erscheint hier darum gleichzeitig dissymmetrisch verbreitert und selbstumgekehrt. Wollten wir an der beobachteten Emissionslinie durch Extrapolation in das Gebiet der Selbstumkehr (punktierte Kurve) wenigstens angenähert die Lage des Intensitätsgipfels der reinen Emissionslinie ermitteln, so würden wir jedenfalls in vielen Fällen eine größere Verschiebung des Intensitätsgipfels gegenüber der Absorptionslinie erhalten, als es in Wirklichkeit der Fall ist. Die Vergrößerung der Verschiebung des Intensitätsgipfels einer Linie durch den Einfluß der Absorption hat wie die Vergrößerung der Halbweite zur Voraussetzung, daß durch eine andere Wirkung eine dissymmetrische Verbreiterung und eine Verschiebung des Intensitätsgipfels primär gegeben ist.

VI. Molelektrische Verbreiterung.

15. Theoretisches zur molelektrischen Verbreiterung.

Die Träger von Spektrallinien legen als Gasmoleküle einerseits freie Weglängen L_a zurück, auf denen sie keiner Kraft von Seite benachbarter Moleküle unterworfen sind; die Emission außerhalb des Feldes einer solchen Kraft wurde bereits oben außerfeldlich genannt; ihre mittlere Zeitdauer ist gleich $T_a = \frac{L_a}{v}$, wo v die mittlere Geschwindigkeit des Linienträgers ist. Andererseits legen die Linienträger innerhalb des Kraftfeldes eines benachbarten Moleküls Weglängen L_i zurück; ihre hierbei stattfindende Lichtemission haben wir innerfeldlich genannt; deren mittlere Zeitdauer ist jedenfalls angenähert $T_i = \frac{2 L_i}{v} = \frac{4}{3} \frac{\sigma}{v}$, wo σ der Störungsradius oder der wirksame Radius des Kraftfeldes ist. Soll die innerfeldliche Lichtemission neben der außerfeldlichen merkbar sein, so darf T_i und somit σ nicht klein neben T_a bzw. L_a sein. Da nach unseren Erfahrungen an der Oberfläche der Atome aller chemischer Elemente elektrische Ladungen vorkommen, da in leuchtenden Gasen sehr häufig positive und negative Ionen als

Ladungsträger auftreten, so liegt es nahe, als Kraftfelder, welche die Lichtmission eines Linienträgers bei Zusammenstößen beeinflussen, die oberflächlichen oder zwischenmolekularen elektrischen Felder der Moleküle anzusehen. Und die Erfahrung bestätigt, wie im folgenden Abschnitt gezeigt ist, in der Tat für zahlreiche Fälle diese Annahme. Nachdem festgestellt[1]) ist, daß das elektrische Feld die Frequenz zahlreicher Spektrallinien zu ändern vermag, dürfen wir erwarten, daß Spektrallinien innerhalb der zwischenmolekularen elektrischen Felder durch diese verbreitert werden. Diese Verbreiterung der innerfeldlich emittierten Spektrallinien ist bereits im Vorausgehenden molelektrisch genannt worden. Und oben in Abschnitt 12 ist dargelegt worden, daß auch die molstößliche Verbreiterung der außerfeldlich emittierten Linien in einem gewissen Zusammenhang mit der molelektrischen Verbreiterung steht, insofern wir als Ursache der Störung der außerfeldlichen Emission in erster Linie zwischenmolekulare elektrische Felder zu betrachten haben. Linien, welche leicht molelektrisch verbreitert werden, sind infolge dieses Zusammenhanges auch empfindlich für molstößliche Verbreiterung.

Die Bedingung für das Merkbarwerden der molelektrischen Verbreiterung, daß nämlich T_i nicht klein gegen T_a sein soll, kann auf verschiedene Weise erfüllt werden. Als zwischenmolekulare elektrische Felder kommen die oberflächlichen Felder von neutralen Molekülen oder die Felder von positiven und negativen Ionen in Betracht. Deren Feld- oder Störungsradius ist im allgemeinen sehr viel größer als derjenige der neutralen Moleküle. Wirken darum nur letztere bei Zusammenstößen auf die Emission von Linienträgern ein, so muß die mittlere freie Weglänge des Linienträgers in ihnen klein und darum die spez. Zahl der neutralen Moleküle groß sein; wie die oben im Falle der Verbreiterung von Cäsium-Linien in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführte Rechnung lehrt, verlangt die molelektrische Verbreiterung durch neutrale Gasmoleküle im allgemeinen Drucke von mehr als 760 mm. Dagegen vermag sie, falls die zwischenmolekularen elektrischen Felder von Ionen herrühren, schon für viel kleinere spez. Zahlen der Ionen merkbar zu werden; denn deren Feld- oder Störungsradius dürfen wir wohl zehn bis hundert Mal größer setzen als denjenigen der neutralen Moleküle. Diese Überlegung gilt auch für den Fall, daß der Linienträger selbst ein Ion ist; auch dann wird sein Störungsradius

1) J. Stark, Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome, S. Hirzel, Leipzig 1914.

gegenüber neutralen Molekülen für die Frequenz desselben Schwingungszentrums im allgemeinen größer sein, als wenn er elektrisch neutral ist. Noch günstiger wird die Aussicht für die molelektrische Verbreiterung, wenn der Träger ein Ion ist und außer ihm noch entgegengesetzt geladene Ionen im Gas vorkommen, ein Umstand, der in sehr vielen Fällen (Flamme, Lichtbogen, Funke) vorliegt. Dann nämlich berechnet sich die Zeitdauer T_a der außerfeldlichen Emission nicht mehr aus der mittleren freien Weglänge des Linienträgers im Gas der seine Emission störenden positiven und negativen Ionen gemäß der kinetischen Gastheorie; wegen der großen wechselseitigen Kraft zwischen einem zumeist positiven Linienträger und einem negativen Ion bleiben diese beiden Moleküle auf große Abstände in einem Zusammenhang und bleiben viel länger in wechselseitiger Nähe als zwei neutrale Moleküle. Dieses Nahebleiben von einem positiven Ion als Linienträger und einem negativen Elektron wird durch einen hohen Druck gleichzeitig vorhandener neutraler Moleküle gefördert. Wird nämlich durch den Stoß eines Kathoden- oder Kanalstrahls aus einem neutralen Atom ein Elektron als langsamer Kathodenstrahl herausgeschleudert, so bleibt dieses in der Nähe des durch die Ionisierung entstandenen positiven Ions (Linienträgers) an benachbarten, es auffangenden neutralen Molekülen stecken, wenn deren spez. Zahl erheblich ist.

Die Bedingungen, unter welchen die molelektrische Verbreiterung merkbar wird, lassen sich gemäß diesen Überlegungen schwer genau angeben. Man kann lediglich sagen, daß ein großer Druck neutraler Moleküle und große Ionendichte für sie günstig sind. Dazu kommt noch, daß verschiedene Spektrallinien, wie sie durch ein endliches elektrisches Feld verschieden beeinflußt werden, zweifellos auch durch die gleichen zwischenmolekularen elektrischen Felder in weit verschiedenem Maße verbreitert werden; wir haben ihnen demgemäß verschieden große Störungsradien, und zwar selbst für denselben Träger zuzuordnen. So mag es häufig vorkommen, daß die Bedingungen (Gasdruck und Ionendichte) bei gewissen Linien eines Trägers bereits die molelektrische Verbreiterung merkbar werden lassen, während sie sie für andere Linien desselben Trägers noch völlig hinter eine Verbreiterung anderer Art, z. B. die molstößliche, zurücktreten lassen.

Schon die vorausgehenden Darlegungen über die Bedingungen, unter denen die molelektrische Linienverbreiterung merkbar wird, lassen erkennen, daß ihre quantitative theoretische Behandlung große Schwierigkeiten bietet. Diese werden durch folgende Umstände noch erhöht. Einmal ist klar, daß das zwischenmolekulare elektrische Feld, in

welchem eine Linienemission statthat, nicht als zeitlich konstant betrachtet werden darf, da ja der Linienträger zumeist eine Geschwindigkeit relativ zu ihm besitzt. Sodann tritt notwendig gleichzeitig mit der innerfeldlichen Emission eine außerfeldliche auf und diese haben wir als gestört durch die Stöße der zwischenmolekularen Felder zu betrachten. Der molelektrischen Verbreiterung ist darum notwendig eine molstößliche Verbreiterung in einem merkbaren Betrage übergelagert.

In vielen Fällen der Beobachtung ist die molelektrische Linienverbreiterung zudem noch beeinflußt durch die Eigenabsorption in der Lichtquelle. Dies ist bei großer Strahlerdichte der Fall, dann z. B. wenn die Linienträger positive Atomionen sind und zum Zweck einer molelektrischen Verbreiterung die Ionendichte dadurch groß gemacht wird, daß in dem Gas, aus welchem der Linienträger stammt, die Stromdichte beträchtlich erhöht wird; denn dann ist ja die Trägerdichte proportional der Ionendichte. Will man also die molelektrische Verbreiterung nicht durch die Eigenabsorption vergrößert erhalten, so muß man das Gas, aus welchem die Linienträger stammen, nur in Verdünnung einem anderen Gas beimischen, das in erster Linie die große Ionendichte liefert.

16. Nachweis des Vorkommens der molelektrischen Verbreiterung.

Unter den vorausgehenden Gesichtspunkten sind bis jetzt erst wenige Beobachtungen über Verbreiterungen von Linien im Vergleich zu ihren Zerlegungen durch das elektrische Feld angestellt worden, nämlich von mir und H. Kirschbaum (69), G. Wendt (75) und A. J. Dempster (9). Mangels eines Spektrographen von großer Dispersion haben hierbei ich und mein Mitarbeiter die Bedingungen so gewählt, daß die Verbreiterungen durch die Eigenabsorption in der Lichtquelle infolge großer Strahlerdichte so vergrößert wurden, daß die untersuchten Linien von unserem Spektrographen (Konkavgitter von 1,5 m Radius) sehr viel breiter als eine scharfe Linie geliefert wurden. Wie bereits oben dargelegt wurde, ist die molelektrische Verbreiterung immer begleitet von der molstößlichen und, da die so zusammengesetzte Verbreiterung noch vergrößert ist durch die Eigenabsorption, so scheint es, als ob die von uns beobachteten Verbreiterungen so verwickelt sind, daß sie weder in dem einen noch in dem anderen Sinn mit Sicherheit gedeutet werden können. Indes hatten jene Beobachtungen auch nicht die absolute Messung von Halbweiten zum Ziel, sondern lediglich den Vergleich von Verbreiterungen von Linien unter gleichen Versuchs-

bedingungen (Ionendichte und Eigenabsorption), und zwar wurde dafür gesorgt, daß die Schwärzungen der verglichenen Linien an ihrer intensivsten Stelle nahezu gleich groß waren. Läßt sich unter diesen Umständen zeigen, daß die Größen und Arten (Symmetrie, Dissymmetrie) der Verbreiterungen von Linien infolge großer Ionendichte (Stromdichte) in dem gleichen Verhältnis zueinander wie die elektrischen Zerlegungen der verglichenen Linien stehen, so dürfen wir es als erwiesen betrachten, daß die molelektrische Verbreiterung neben der molstößlichen merkbar werden kann.

Zunächst ist in zahlreichen Fällen festgestellt worden, daß die Linienverbreiterung infolge der großen Stromdichte im Lichtbogen oder Funken hinsichtlich ihrer Symmetrie oder Dissymmetrie übereinstimmt mit der elektrischen Zerlegung. So werden die Serienlinien des Wasserstoffs bei niedrigem oder hohem Druck durch die große Stromdichte der oszillatorischen Entladung oder des Lichtbogens in Wasserstoff zwischen Metallpolen vollkommen symmetrisch verbreitert; ebenso symmetrisch ist ihre elektrische Zerlegung in Komponenten größerer und kleinerer Wellenlänge. Eine Wiedergabe der verbreiterten und zerlegten Linien H_α, H_β und H_γ veranschaulicht unmittelbar diese Übereinstimmung (69). Ist dagegen die elektrische Zerlegung einer Linie dissymmetrisch hinsichtlich Abstand und Intensität der Komponenten, so ist es auch ihre Verbreiterung durch große Stromdichte. So hat bei der *He*-Linie λ 4472 die langwellige Komponente einen kleineren Abstand und eine größere Intensität als die kurzwellige Komponente. Dementsprechend wird diese Linie durch die große Stromdichte des Funkens in der Weise dissymmetrisch verbreitert, daß die langwellige Seite der Verbreiterung intensiver und schmäler ist als die kurzwellige Seite, wie die von uns wiedergegebenen Spektrogramme (69) erkennen lassen.

Besonders lehrreich sind in dieser Hinsicht die Linien der scharfen oder zweiten Nebenserie des Lithiums. Diese werden, soweit ihre bisherige Untersuchung reicht, durch das elektrische Feld ohne Zerlegung nach längeren Wellen verschoben; sie haben also nur kurzwellige, keine langwelligen Komponenten. Unterwirft man diese Linien der Verbreiterung durch große Stromdichte und große Dampfdichte, so erscheint ihre langwellige Seite viel breiter und intensiver als ihre kurzwellige Seite, ihre Verbreiterung ist also stark dissymmetrisch nach längeren Wellen in Übereinstimmung mit ihrer elektrischen Zerlegung; indes sind sie doch ein wenig nach kürzeren Wellen verbreitert. Wäre die Verbreiterung dieser Linien rein molelektrisch, so könnte sie sich nicht

nach der Seite der kürzeren Wellen erstrecken. Daß dies tatsächlich der Fall ist, beweist, daß noch eine Verbreiterung anderer Art wirksam ist. Diese ist zweifellos die molstößliche; die Linien wurden nämlich am Lichtbogen in freier Luft beobachtet, also unter Bedingungen, unter welchen die molstößliche Verbreiterung bereits erheblich ist. Ähnlich wie die Linien der zweiten Nebenserie des Lithiums verhalten sich die Linien der dritten Nebenserie dieses Elements (68). Auch sie werden durch das elektrische Feld einseitig nach längeren Wellen verschoben und fast ausschließlich nach dieser Seite durch große Stromdichte verbreitert.

Auf die vorstehende Übereinstimmung zwischen elektrischer Zerlegung und Verbreiterung durch große Stromdichte hinsichtlich ihrer Dissymmetrie ist besonders großes Gewicht zu legen. Deuten wir die Verbreiterung in diesen Fällen als überwiegend molelektrisch, so ist ihre große Dissymmetrie ungezwungen erklärt. Sie bliebe jedoch unerklärt, wenn wir uns auf die thermokinetische und molstößliche Verbreiterung beschränken wollten. Denn diese können, wie oben dargelegt wurde, nur symmetrisch sein.

Einen weiteren Beweis für das Vorkommen der molelektrischen Verbreiterung bringt der Vergleich der Verbreiterung von Linien derselben Serie bei großer Stromdichte. Wie die Untersuchung des Effektes eines elektrischen Feldes auf Serienlinien bis jetzt in zahlreichen Fällen (erste Nebenserie von *H*, erste, zweite und dritte Nebenserie von *Li* und *He*, erste Tripletnebenserie von *Hg*) gezeigt hat, nimmt der Abstand der elektrischen Komponenten von der unzerlegten Linie mit wachsender Nummer innerhalb einer Serie zu. In Übereinstimmung hiermit nimmt auch die Verbreiterung der Serienlinien durch große Stromdichte mit wachsender Gliednummer zu. Dies wurde im Falle der *H*-Serienlinien schon früher mehrfach, z. B. von Rossi (64, 65), neuerdings von mir und Kirschbaum (69) festgestellt, im Falle der *Li*-Linien von mir und Kirschbaum (69), im Falle der *Hg*-Linien von G. Wendt (75). Auch dieser Zug der Verbreiterung infolge großer Stromdichte ist weder thermokinetisch noch molstößlich zu erklären. Denn mit wachsender Gliednummer nimmt ja innerhalb einer Serie die Wellenlänge ab, und die thermokinetische Halbweite ist proportional der ersten Potenz, die molstößliche sogar proportional der zweiten Potenz der Wellenlänge, wenigstens wenn die molstößliche Halbweite nach der Lorentzschen Theorie berechnet wird.

Wie weit die Übereinstimmung zwischen der elektrischen Zerlegung von Linien und ihrer Verbreiterung durch große Stromdichte geht, lehrt besonders folgende Angabe von G. Wendt (75): „Für die

Linien desselben Gliedes — Triplets — gilt der Satz, daß sich die erste Komponente mehr verbreitert als die zweite, diese wieder mehr als die dritte — analog der Verbreiterung ist innerhalb eines Triplets der elektrische Effekt für die zweite Komponente größer als für die dritte, für die erste Komponente größer als für die zweite."

Ein weiterer Beweis zugunsten der molelektrischen Verbreiterung ergibt schließlich der Vergleich der ersten und der zweiten Nebenserie von Linien. Wie die Untersuchung des Effektes eines elektrischen Feldes auf Spektrallinien bis jetzt im Falle des Heliums, Lithiums und Quecksilbers ergeben hat, werden die Linien der diffusen oder ersten Nebenserie viel weiter elektrisch zerlegt als diejenigen der zweiten oder scharfen Nebenserie von gleicher Nummer. Ähnlich werden nun, wie für die genannten und für andere Elemente (75) festgestellt wurde, die Linien der ersten Nebenserie durch große Stromdichte erheblich stärker verbreitert als diejenigen der zweiten Nebenserie von gleicher Nummer. Da wohl niemand daran zweifeln wird, daß die Träger der ersten und der zweiten Nebenserie eines Elements, wenn sie nicht identisch sind, so doch die gleiche Masse haben, so kann jener Unterschied zwischen den Linien der zwei Serien weder thermokinetisch noch molstößlich nach Lorentz erklärt werden. Denn diese Arten von Verbreiterung würden für die Linien der ersten und der zweiten Nebenserie gleich große Halbweiten zur Folge haben.

Zum Schluß sei noch einmal darauf hingewiesen, daß in den eben besprochenen Beobachtungen die Verbreiterungen infolge der großen Strahlerdichte durch die Eigenabsorption in der Lichtquelle vergrößert waren. Beobachtet man die hier überwiegend als molelektrisch gekennzeichneten Verbreiterungen für den Fall, daß das Gas, dem die Linienträger entstammen, nur als Verunreinigung einem andern Gas beigemischt ist, dann tritt der Einfluß der Eigenabsorption zurück und es ergeben sich die Verbreiterungen durch große Stromdichte viel kleiner. Dies hat Dempster (9) an Serienlinien von Wasserstoff gezeigt, welcher in kleinem Teildruck Helium beigemischt war.

17. Verschiebung des Intensitätsgipfels einer Linie durch molelektrische Verbreiterung.

Die thermokinetische wie die molstößliche Verbreiterung einer Linie läßt den Intensitätsgipfel einer Linie unverändert am Ort der nicht verbreiterten Linie liegen. Dies ist auch bei der molelektrischen Verbreiterung dann der Fall, wenn die elektrische Zerlegung hinsichtlich Zahl, Abstand und Intensität der Komponenten vollkommen symmetrisch

zu der unzerlegten Linie wie z. B. bei den Serienlinien des Wasserstoffs ist. Wenn dagegen die elektrische Zerlegung einer Linie dissymmetrisch ist, so ist ihre molelektrische Verbreiterung im allgemeinen von einer Verschiebung ihres Intensitätsgipfels gegen seine Lage in der allein thermokinetisch verbreiterten Linie begleitet. Diese Verschiebung des Intensitätsgipfels einer Linie nimmt mit wachsender Intensitätsdissymmetrie ihrer elektrischen Zerlegung zu. Sie ist besonders groß bei den Linien der zweiten und dritten Nebenserie; denn diese werden ja durch das elektrische Feld ohne Zerlegung nach längeren Wellen verschoben.

Auf die vorstehende Begleiterscheinung der molelektrischen Verbreiterung einer Linie habe ich bereits an früherer Stelle (69) hingewiesen und habe die Erscheinung der Druckverschiebung von Spektrallinien aus ihr erklärt. Bei Erhöhung des Druckes im Lichtbogen oder Funken wird ja die Stromdichte und somit die Ionendichte größer; es wächst infolgedessen die molelektrische Verbreiterung und mit ihr die Verschiebung des Intensitätsgipfels der emittierten Serienlinien. Wie eingangs erwähnt ist, soll in diesem Bericht auf die Druckverschiebung von Spektrallinien nicht näher eingegangen werden; es genüge daher der vorstehende Hinweis.

Bei der Besprechung der Linienverbreiterungen im Lichtbogen und Funken wird uns die Erscheinung der Verschiebung des Intensitätsgipfels einer Linie mehrfach entgegentreten und es wird gezeigt werden, daß sie sich als Wirkung der zwischenmolekularen elektrischen Felder deuten läßt und immer zusammen mit der molelektrischen Verbreiterung unter den für diese günstigen Bedingungen auftritt. Immerhin ist auch schon in einem Falle gezeigt worden, daß große Stromdichte zusammen mit molelektrischer Verbreiterung eine erhebliche Verschiebung des Intensitätsgipfels zur Folge hat. Da hierbei Linien untersucht wurden, welche durch das elektrische Feld besonders weit einseitig nach längeren Wellen verschoben werden, nämlich Linien der zweiten Nebenserie des Heliums, so ergab sich die Verschiebung des Intensitätsgipfels so groß, daß sie sogar mit einem Prismenspektrographen festgestellt werden konnte. Diese Beobachtung hat Dempster (9) an Helium gemacht; er teilt darüber folgendes mit: „Ich habe gefunden, daß, wenn man den Druck bis 15 oder 30 cm *Hg* vergrößert, die Linien in Aufnahmen mit einem Steinheilspektrographen mit drei Prismen deutlich verbreitert oder verschoben waren. Die folgenden Linien waren nach Rot verschoben: 4120, 4713, Helium 2. Nebenserie, 5047 Parhelium 2. Nebenserie.“

VII. Verbreiterungen in der Flamme, im Lichtbogen und im Funken.

18. Verbreiterungen in der Flamme.

In dem vorliegenden Abschnitt VII sollen solche Verbreiterungen besprochen werden, welche dem Spektralanalytiker in vielen Fällen ungesucht und unerwünscht entgegentreten, darum häufig Gegenstand der Beobachtung gewesen sind. Für eine quantitative theoretische und experimentelle Untersuchung sind sie freilich wenig geeignet, da die Bedingungen, unter denen sie auftreten, zumeist unentwirrbar verwickelt sind. Es handelt sich nämlich um die Linienverbreiterungen in der Flamme, im Lichtbogen und im Funken. Schon wer sich nur wenig mit diesen Lichtquellen beschäftigt hat, weiß, daß sie thermisch und optisch inhomogene Gebilde darstellen. Sie setzen sich aus Schichten (Kern und Mantel) von verschiedener Temperatur zusammen; diese nimmt aus ihrem Kern nach außen von hohen Werten auf niedrige ab. Dazu ist ihre molekulare Zusammensetzung kaum quantitativ zu definieren; in sehr vielen Fällen, so in der Flamme, im Lichtbogen und im Funken zwischen nahen Polen sind verschiedene Gase oder Dämpfe miteinander gemischt und das Verhältnis von deren Teildrucken ist fast immer von dem Kern nach dem Mantel der Lichtquelle zu veränderlich. Und selbst wenn in der Lichtquelle, z. B. im Quecksilber-Lichtbogen oder in einem Gas-Funken, nur ein chemisches Element vertreten ist, läßt sich der molekulare Zustand zumeist nicht genau umschreiben; denn es ist in diesen Fällen die Lichtemission fast immer mit Ionisierung verbunden, es treten also positive und negative Ionen neben neutralen Molekülen auf in einem Prozentsatz, von dem wir höchstens die Größenordnung abschätzen können. Dazu kommt, daß die Träger zahlreicher an diesen Lichtquellen beobachteter Linien nicht die neutralen Moleküle oder Atome selbst, sondern positive Atomionen sind, deren spez. Zahl von dem Kern nach dem Mantel zu fast immer veränderlich ist.

Trotzdem die Bedingungen, unter denen wir an der Flamme, am Lichtbogen und Funken die Lichtemission beobachten, so wenig definiert sind, müssen wir an die Zergliederung der an ihnen beobachteten Linienverbreiterungen herantreten. Denn diese Lichtquellen liefern uns für viele Untersuchungen Spektrallinien; zudem ist möglich, daß unter ihren Bedingungen Verbreiterungen oder Verschiebungen von Intensitätsgipfeln auftreten, denen neue, unerkannte Ursachen zugrunde liegen. So müssen wir versuchen, über die Verbreiterungen in jenen

Lichtquellen eine Übersicht auf Grund der gewonnenen Kenntnisse zu erhalten, um die Versuchsbedingungen für die Herstellung gewünschter Linienemissionen beherrschen zu können.

Was zunächst die Flamme betrifft, so sind in ihr mindestens drei Gasarten vertreten, nämlich zwei in chemische Reaktion tretende Gase und das aus ihrer Verbindung entstehende Gas; daneben kommt in ihr, z. B. in der gefärbten Bunsenflamme, häufig noch ein nicht in Reaktion tretendes Gas, z. B. Stickstoff, und ein Salz- oder Metalldampf vor. Daß die Flamme aus chemisch und thermisch verschiedenen Schichten sich zusammensetzt, darf als bekannt vorausgesetzt werden. Von den vorkommenden Lichtemissionen der Flammen sei hier nur die Emission eines der Flamme beigemischten Dampfes näher betrachtet, insonderheit die Emission von Serienlinien der Alkalien und alkalischen Erden.

Zunächst ist ein Zug der Verbreiterung von Flammenlinien zu erklären, der leicht zu beobachten und in der Literatur mehrfach beschrieben ist. Es ist die Zunahme der Verbreiterung mit der Zunahme der Dichte des eingeführten leuchtenden Dampfes oder auch mit Zunahme der Dicke der emittierenden Flamme. Zwar ist für diesen Fall die Halbweite der untersuchten Linien fast nie genau gemessen worden; indes ist die Zunahme der Linienbreite ohne eine beträchtliche Zunahme der Intensität in der Linienmitte so augenfällig, daß an der Tatsächlichkeit jener Erscheinung kein Zweifel bestehen kann. Die Zunahme der Halbweite einer Flammenlinie mit wachsender Strahlerdichte oder Schichtdicke erklärt sich offenbar aus dem Einfluß der Eigenabsorption in der Flamme auf die Intensitätsverteilung der in ihr durch gewisse Ursachen verbreiterten Linie.

Welche Arten von Linienverbreiterungen kommen nun in der Flamme in Betracht? Da der Gasdruck in einer Flamme fast immer größer als 700 mm ist, so ist die mittlere freie Weglänge der Linienträger von der Ordnung der Wellenlänge im sichtbaren Spektrum oder kleiner und darum muß nach den Darlegungen im Abschnitt 11 die thermokinetische Verbreiterung hinter der molstößlichen in der Flamme zurücktreten. Da die spez. Ionenzahl in Flammen selbst in den günstigsten Fällen sehr klein, jedenfalls erheblich kleiner als im Lichtbogen ist, so kann in der Flamme die molelektrische Verbreiterung neben der molstößlichen nur in sehr kleinem Betrag oder nur bei elektrisch besonders empfindlichen Linien merkbar werden. Die an Flammen beobachteten Linienverbreiterungen sind darum in den meisten Fällen fast ausschließlich molstößlich; demgemäß erscheinen auch solche Linien,

die im Lichtbogen oder Funken beträchtlich dissymmetrisch verbreitert werden, in der Flamme nahezu dissymmetrisch verbreitert.

Die vorstehenden allgemeinen Überlegungen über die Art der Verbreiterung von Flammenlinien lassen sich durch Messungen über die Zunahme der Intensität von Flammenlinien mit wachsender Strahlerdichte und Schichtdicke begründen. Eingehende derartige Messungen hat Gouy (27) an den D-Linien angestellt. Wie oben im Abschnitt 13 mitgeteilt ist, nimmt die Emission und Absorption einer Linie mit wachsender Strahlerdichte und Schichtdicke für den Fall der molstößlichen Verbreiterung nach einem anderen Gesetze zu als für den Fall der thermokinetischen Verbreiterung. In einer eingehenden Besprechung der Gouyschen Messungen auf dieser theoretischen Grundlage führten R. Ladenburg und F. Reiche (44, 45) überzeugend den Nachweis, daß die Verbreiterung der D-Linien in der Bunsenflamme nicht thermokinetisch, sondern molstößlich ist.

19. Verbreiterung und Verschiebung von Linien im Lichtbogen.

Der Lichtbogen ist, wenn er zwischen zwei Polen in freier Luft brennt, ähnlich wie die Flamme ein chemisch und thermisch inhomogenes Gebilde. Infolge der Erhitzung der Pole entwickelt sich aus diesen Dampf und dieser mischt sich in stark variablem Betrag längs der Achse des Bogens und senkrecht dazu mit dem umgebenden Gas. In einem Querschnitt des Bogens nimmt vom Kern nach dem Mantel zu die Dampfdichte, Temperatur und Ionendichte ziemlich rasch ab. Über die Arten der Linienverbreiterung, welche im Lichtbogen auftreten, lassen sich folgende allgemeine Überlegungen anstellen.

Wenn, was zumeist der Fall ist und im folgenden in der Regel vorausgesetzt ist, der Druck im Lichtbogen größer als 700 mm ist, so tritt gemäß Abschnitt 11 die thermokinetische Verbreiterung hinter der molstößlichen im Lichtbogen ebenso wie in der Flamme zurück. Neben der molstößlichen kann sich indes die molelektrische Verbreiterung im Lichtbogen bemerkbar machen. Denn in ihm nimmt die Ionendichte besonders bei höherem Drucke beträchtliche Werte an, da im Kern des Bogens die Stromdichte im allgemeinen größer als 20 Amp. $\times$ cm^{-2} ist. Aus diesem Grunde werden im Kerne des Lichtbogens alle Linien, welche gegen das elektrische Feld einigermaßen empfindlich sind, merklich molelektrisch verbreitert und es kann unter Umständen die molstößliche Verbreiterung hinter die molelektrische zurücktreten. Immerhin bleibt jene Art von Verbreiterung auch in diesen Fällen merkbar.

und in anderen Fällen, nämlich bei elektrisch wenig empfindlichen Linien ist sie so gut wie allein wirksam.

Neben der molelektrischen und molstößlichen Verbreiterung hat auf die Intensitätsverteilung von Bogenlinien die Eigenabsorption dann einen großen Einfluß, wenn die Dichte der Linienträger und somit diejenige des Dampfes aus dem sie gebildet werden, groß ist. Hieraus erklärt sich die wohl jedem Spektralanalytiker bekannte Zunahme der Verbreiterung bei Zunahme der Dampfdichte. Wegen der thermischen Inhomogenität des Lichtbogens tritt, insbesondere bei großer Dampfdichte, häufig Selbstumkehr seiner Linien auf. Die Eigenabsorption vergrößert auch die Verschiebung des Intensitätsgipfels von Linien, welche ihren Grund in dissymmetrischer molelektrischer Verbreiterung hat. Der Bedeutung wegen, welche dieser Verschiebung in der Literatur beigemessen wird, sei sie im Nachstehenden ausführlich behandelt.

Längs des Lichtbogens ist die Stromdichte, Dichte des Dampfes aus den Elektroden und die Temperatur des Dampfes nicht konstant, und zwar nimmt sie von der Mitte des Bogens nach der Kathode im allgemeinen zu. Für verschiedene Bogenlängen ist sie in der Mitte für dieselbe Stromstärke im allgemeinen verschieden groß; auch ändert sich die Stromdichte im Lichtbogen unter Umständen beträchtlich mit dem Salz oder Metall, das in ihm zum Verdampfen gebracht wird. Wenn darum die Intensitätsverteilung einer Linie, insonderheit die Lage ihres Intensitätsgipfels mit der Ionendichte veränderlich ist, so dürfen wir erwarten, wenigstens für gewisse Spektrallinien verschiedene Wellenlängen zu erhalten, wenn diese für ihre Intensitätsgipfel unter verschiedenen Bedingungen an dem Emissionsort im Lichtbogen bestimmt werden.

Bereits im Jahre 1896 stellte Jewell (34) gelegentlich des Vergleiches der Wellenlängen von Bogen- und Sonnenlinien fest, daß die Wellenlänge des Intensitätsgipfels der roten Kadmiumlinie im Lichtbogen mit zunehmender Dampfdichte sich etwas nach größeren Werten verschiebt. Ähnlich fanden Buisson und Fabry (4), daß die Intensitätsgipfel gewisser Eisenlinien im Lichtbogen bei Atmosphärendruck etwas mit der Stromstärke, also mit der Dampfdichte sich verschieben. Dann ist F. Goos (26) näher der Verschiebung von Bogenlinien mit den Versuchsbedingungen nachgegangen. Er bemerkte, daß verschiedene Beobachter für gewisse Eisenbogenlinien etwas verschiedene Wellenlängen angegeben haben, obwohl die Unterschiede größer als etwaige Meßfehler sind. Dies veranlaßte ihn mit einem Fabry-Perot-

Apparat, einem Plan- und einem Konkavgitter die Wellenlängen aus der Bogenmitte bei 3 mm und bei 10 mm Bogenlänge für ungefähr dieselbe Stromstärke zu ermitteln. Er erhielt eine gute Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Meßapparaten, dagegen ergaben sich, wie aus der nachstehenden Tabelle zu ersehen ist, für gewisse Linien merklich größere Wellenlängen bei der größeren Bogenlänge. „Der Eisenbogen brannte, wie Goos über seine Versuchsbedingungen mitteilt, zwischen zwei Stäben aus gewöhnlichem Eisen von 8—9 mm Durchmesser, mit 6—7 Ampere bei 110 und teilweise bei 220 Volt Spannung; er wurde durch einen Kondensor auf den Spalt projiziert derart, daß immer nur der mittlere Teil des Bogens benutzt wurde und das Gitter gleichmäßig beleuchtet war."

λ_1, Konkavgitter 3—4 mm Bogenlänge	λ_2, Konkavgitter 8—9 mm Bogenlänge	$\lambda_2-\lambda_1$
5554,872	,893	0,021
63,604	,608	0,004
65,689	,704	0,015
69,632	,632	0,000
72,852	,856	0,004
76,100	,104	0,004
86,773	,772	—0,001
98,288	,307	0,019
5602,961	,964	0,003
15,659	,660	0,001
24,559	,558	—0,001
38,279	,272	—0,007
58,837	,836	—0,001

John und Babcock (35) haben die Wellenlängen einer Reihe von *Fe*-Linien aus der Mitte und aus der Schicht vor der Kathode des Eisenlichtbogens miteinander verglichen, indem sie mit Hilfe von Prismen das Bild der Bogenmitte und das Bild der kathodischen Schicht gleichzeitig übereinander auf den Spektrographenspalt entwarfen. Sie teilen die untersuchten Linien in vier Gruppen. In der nachstehenden Tabelle nach John und Babcock bezeichnet λ_k die Wellenlänge aus der kathodischen Schicht, λ_m diejenige aus der Bogenmitte. Während gemäß der nachstehenden Tabelle die Linien der Gruppen a und b an den beiden Emissionsorten nahezu dieselben Wellenlängen besitzen, haben die Linien der Gruppe d in der kathodischen Schicht eine merklich größere, diejenige der Gruppe e eine merklich kleinere Wellenlänge als

Gruppe a		Gruppe b		Gruppe d		Gruppe e	
λ	$\lambda_k - \lambda_m$	λ	$\lambda_k - \lambda_m$	λ	$\lambda_k - \lambda_m$	λ	$\lambda_k - \lambda_m$
5323	—0,0000	6136	+0,0007	5281	+0,018	5364	—0,022
5332	—0,0002	6137	—0,0004	5282	+0,019	5367	—0,026
5341	—0,0006	6213	+0,0003	5324	+0,022	5369	—0,020
5497	—0,0003	6219	+0,0010	5339	+0,016	5383	—0,024
5501	—0,0004	6230	+0,0004	5393	+0,017	5400	—0,024
5506	+0,0004	6252	+0,0000	5653	+0,014	5410	—0,024
Mittel	+0,0002		+0,0003		+0,018		—0,023
Verschieb. f. 1 Atmosph.	+0,0036		+0,0094		+0,015		—0,018

in der Bogenmitte. Interessant und wichtig ist der Vergleich der zwei untersten wagrechten Reihen der Tabelle; in der untersten ist für die Linien der vier Gruppen die Änderung der Wellenlänge infolge einer Erhöhung des Druckes im Bogen um 1 Atmosphäre angegeben. Wie man erkennt, stimmt $\lambda_k - \lambda_m$ sowohl dem Vorzeichen wie der Größe nach mit der Druckverschiebung der untersuchten Linien überein. Hieraus ist zu folgern, daß die Verschiebungen der Intensitätsgipfel der Linien in den zwei Fällen die gleiche Ursache haben. John und Babcock bemerken, daß die Linien der Gruppen d und e in der kathodischen Schicht dissymmetrisch verbreitert sind. Sie vergewisserten sich durch mikrophotometrische Schwärzungsmessungen, daß in der Tat eine Verschiebung $(\lambda_k - \lambda_m)$ des Maximums der Intensität statthat.

Zwischen den Beobachtungen von Goos und denen von John und Babcock besteht folgende Ähnlichkeit. Insofern Goos in der Mitte eines kurzen Lichtbogens untersuchte, hat er die Emission näher der Kathode erhalten als bei langem Bogen; diejenigen Linien, für welche er also bei langem Bogen eine größere Wellenlänge als bei kurzem Bogen erhielt, entsprechen solchen Linien von John und Babcock (Gruppe e), welche in der kathodischen Schicht eine kleinere Wellenlänge als in der Bogenmitte besitzen.

Die wahrscheinliche Deutung der Beobachtungen von Goos, John und Babcock ist folgende. Im Lichtbogen herrscht unter den von diesen Forschern gewählten Bedingungen eine große Stromdichte, und zwar in der kathodischen Schicht eine größere als in der Bogenmitte. Infolgedessen dürfen wir für solche Linien, deren Emission hauptsächlich aus dem Bogenkern (hohe Temperatur) kommt, eine molelektrische Verbreiterung und in ihr je nach der Linienart eine Verschiebung des Intensitätsgipfels nach kürzeren oder längeren Wellen erwarten. Eine

solche Verschiebung ist in der kathodischen Schicht nicht allein wegen der hier größeren Ionendichte, sondern auch wegen der hier größeren Metalldampfdichte größer. Unter den obwaltenden Versuchsbedingungen ergibt sich ja infolge der großen optischen Schichtdicke und infolge der thermischen Inhomogenität der vom analysierten Licht durchsetzten Bogenschichten eine erhebliche Änderung der Intensitätsverteilung und mit ihr eine Verschiebung des Intensitätsgipfels unsymmetrisch verbreiterter Linien in der oben zergliederten Weise.

Mit der Änderung der Dampfdichte eines Metalls im Lichtbogen können sich die Wellenlängen der Intensitätsgipfel gewisser Linien etwas ändern, auch wenn sie von derselben Stelle des Lichtbogens (Mitte) abgenommen werden. Da die molelektrische Verschiebung des Intensitätsgipfels nach kürzeren bzw. längeren Wellen infolge der Eigenabsorption durch große Dampfdichte in der angegebenen Weise vergrößert sein kann, so dürfen wir erwarten, daß sie sich nach etwas längeren bzw. kürzeren Wellen verschieben, wenn die Linien statt am Lichtbogen des untersuchten Metalls an einem Lichtbogen zwischen Elektroden aus einem anderen Metall gemessen werden, in den das erste Metall nur in sehr geringer Menge eingeführt ist. So hat K. Burns (7) für einige Barium- und Manganlinien sowie für die rote Kadmiumlinie die Wellenlängen ihrer Intensitätsgipfel für zwei verschiedene Fälle miteinander verglichen, erstens für den Fall, daß der Dampf des spektral untersuchten Falles in großer Dichte im Lichtbogen vorhanden ist, zweitens für den Fall, daß er nur als „Verunreinigung" in sehr geringer Menge in dem dichten Dampf eines anderen Metalles auftritt. Er stellt fest, daß die Wellenlängen der Intensitätsgipfel in den zwei Fällen im allgemeinen etwas verschieden sind, und zwar kommt sowohl der Fall vor, daß der dichtere Dampf größere, als auch der Fall, daß er kleinere Wellenlängen liefert. So erhielt Burns für die stärksten *Ba*-Linien bis zu 0,015 Å größere Wellenlängen, wenn er sie an *Ba*-Verunreinigungen im Eisenlichtbogen maß und mit denjenigen verglich, welche an dichtem *Ba*-Dampf im Kohlenlichtbogen beobachtet worden sind. Umgekehrt zeigten *Mn*-Linien, insbesondere λ 6013, 6016, 6021 eine etwas kleinere Wellenlänge (0,006 Å) aus der *Mn*-Verunreinigung im Eisenlichtbogen verglichen mit den Wellenlängen des Manganlichtbogens. Der Lichtbogen brannte bei diesen Versuchen in freier Luft. Burns hat eine ähnliche Beobachtung auch an der Säule des Bogens in Metalldampf von niedrigem Druck gemacht; er hat nämlich für die rote *Cd*-Linie an einer Kadmium-Amalgam-Bogenlampe bei großer Intensität und mäßiger Schärfe eine um 0,012 Å kleinere Wellenlänge ge-

funden, als sie an einer Vakuumröhre für eine kleinere Stromstärke erhalten wird.

Eine Erweiterung und Bekräftigung der Ergebnisse von Goos, John und Babcock und Burns bedeutet eine eingehende Untersuchung, welche kürzlich A. S. King (42) an dem Eisenspektrum aus dem Lichtbogen unter besonderen Bedingungen ausgeführt hat. Er stellte sich einen Lichtbogen in folgender Weise her. Eine Graphitröhre von etwa 30 cm Länge, 12,5 mm innerem, 18,3 mm äußerem Durchmesser wurde in ihrer Mitte rings längs einer Rille bis auf eine dünne Schicht angefeilt; in ihr Inneres am Ort der außen angefeilten Rille wurden Stückchen metallischen Eisens gebracht. Die Röhre befand sich in einem Gehäuse, das luftleer gepumpt war. Nach solchen Vorbereitungen wurde durch die Graphitröhre ein starker elektrischer Strom gesandt und dieser soweit verstärkt, daß er die Röhre glühend machte und sie schließlich am Orte der angefeilten Röhre durchbrannte. Zwischen den zwei hier entstehenden Röhrenenden hielt sich dann für kurze Zeit ein sehr stromstarker Lichtbogen durch den Graphitdampf und den Dampf des eingelagerten Eisens aufrecht und brachte dessen Linien in großer Intensität zur Emission. King nennt den auf diese Weise erhaltenen Lichtbogen „Röhrenbogen" (tube-arc); dessen Stromstärke fiel während der Linienaufnahme von 1000 auf 600 Ampere. Die Strom- und Ionendichte ist demnach im Röhrenbogen sehr groß, viel größer als in den gewöhnlichen verwendeten Metallichtbögen in freier Luft. Zudem war, nach Kings Angaben über die starke Verdampfung des eingelagerten Eisens zu schließen, die Eisendampfdichte zumeist recht groß. Die Lichtemission wurde an dem Bogen längs der Achse der Graphitröhre beobachtet.

Auf Grund der oben angestellten Erwägungen dürfen wir unter den von King gewählten Bedingungen beim Röhrenbogen bedeutende Verbreiterungen von Linien und Verschiebungen ihrer Intensitätsgipfel erwarten. King teilt die von ihm untersuchten Linien nach ihrem Verhalten in drei Gruppen. Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei der dritten Gruppe von Linien; sie zeigen keine merkliche Selbstumkehr, werden also in den äußeren kälteren Bogenschichten weder merklich absorbiert noch emittiert, so daß der Einfluß der Absorption auf ihre Intensitätsverteilung und ihre Verschiebung zurücktritt. Zu ihnen gehören die Linien λ 5365,069—5367,669—5370,166—5383,578—5404,357—5411,124—5415,416—5424,290; sie erhalten erst bei hoher Temperatur eine erhebliche Intensität. Im Röhrenbogen erscheinen diese Linien sehr stark verwaschen und beinahe symmetrisch

verbreitert mit einem langsameren Intensitätsabfall nach Violett zu. King hat nun den Abstand des Intensitätsgipfels mehrerer dieser Linien von einer benachbarten Bezugslinie, deren Lage beim Übergang vom Röhrenbogen zum gewöhnlichen Bogen sich nicht ändert, gemessen einmal für den Röhrenbogen als Lichtquelle und einmal für den gewöhnlichen Eisenlichtbogen in freier Luft (6 Amp.). Wie die nachstehende Tabelle erkennen läßt, verschiebt sich der Intensitätsgipfel

Untersuchte Linie	Bezugslinie	Wellenlänge im Röhrenbogen — Wellenlänge im Luftbogen
5367,669	5371,734	—0,036
5370,166	5371,734	—0,027
5411,124	5405,989	—0,056
5415,416	5405,989	—0,094

der untersuchten Linien nach kürzeren Wellen beim Übergang von der Ionen- und Dampfdichte des Luftbogens (gewöhnlicher Bogen) zu der größeren Ionen- und Dampfdichte des Röhrenbogens. Der Umstand, daß im Luftbogen der gesamte Gasdruck viel größer als im Röhrenbogen ist, spielt nach unserer Auffassung hierbei keine Rolle.

Die zweite Klasse von Linien, welche King bildet, umfaßt solche Linien, welche eine beträchtliche dissymmetrische Verbreiterung nach Rot zu im Röhrenbogen zeigen. Sie sind zumeist etwas umgekehrt. Hieraus ist zu folgern, daß sie auch von den äußeren kälteren Bogenschichten bereits in merklichem Betrag emittiert und absorbiert werden. Die an ihnen beobachtete Intensitätsverteilung ist darum bereits beträchtlich durch den Einfluß der Schichtdicke und der thermischen Inhomogenität im Zusammenwirken mit der Absorption entstellt. King teilt für diese einmal das ungefähre Verhältnis der Verbreiterung nach der violetten und roten Seite mit, sodann die Verschiebung ihrer Intensitätsgipfel im Röhrenbogen gegen ihre Lage im Luftbogen, und zwar sowohl für große Eisendampfdi h e wie für kleine Dichte (wenig eingelagertes Eisen) im Röhrenbogen. In der nachstehenden Tabelle sind seine Angaben zusammengestellt.

Es fällt nicht schwer, das Verhalten dieser Linien auf Grund unserer Darlegungen über das Zusammenwirken von molelektrischer und molstößlicher Verbreiterung und über den Einfluß der Absorption bei thermischer Inhomogenität der Lichtquelle zu deuten. Nehmen wir an, daß die betrachteten Linien durch ein elektrisches Feld nach längeren Wellen verschoben werden, so ist die große Verbreiterung

Untersuchte Linie	Verbreit. nach Violett zu der nach Rot	Bezugslinie	Wellenlänge im Röhrenbogen — Wellenlänge im Luftbogen	
			kleine Dampfdichte	große Dampfdichte
4187,204	1:6	4185,058	+0,009	+0,019
4187,943	1:6	4185,058	+0,009	+0,015
4250,287	1:6	4250,945	—0,002	+0,029
4260,640	1:6	4271,934	+0,013	+0,040
4271,325	1:6	4271,934	+0,008	+0,035
4299,410	1:6	4294,301	+0,001	+0,036

nach Rot durch die große Ionendichte erklärt; die geringe Verbreiterung nach Violett ist molstößlich. Beide Verbreiterungen, die molelektrische sowohl wie die molstößliche, werden durch die beträchtliche optische Dicke vergrößert. Bei den zuvor betrachteten Linien der dritten Gruppe tritt die Vergrößerung der Verbreiterung durch die optische Dicke zurück, bei ihnen wird darum die molelektrische Verbreiterung nahezu allein bemerkbar. Mit der molelektrischen einseitigen Verbreiterung der Linien der zweiten Gruppe nach Rot geht die Verschiebung des Intensitätsgipfels nach Rot verglichen mit ihrer Lage im Luftbogen Hand in Hand. Diese Verschiebung wird durch die Absorption infolge der thermischen Inhomogenität vergrößert, sie wird darum viel kleiner, wenn die Absorption durch Verkleinerung der Dampfdichte verringert wird.

Die erste Gruppe von King endlich umfaßt solche Linien, welche nahezu symmetrisch verbreitert werden. Immerhin ist auch bei ihnen die Verbreiterung nach Rot zumeist etwas größer als die nach Violett. Hierbei mißt King die Verbreiterung von der in jede Linie geschnittenen Selbstumkehr aus. Diese ist von beträchtlicher Größe. Alle Linien dieser Art sind schon bei tieferer Temperatur als die Linien der zwei anderen Gruppen intensiv.

Gemäß diesen Angaben werden die Linien der ersten Gruppe auch von den äußeren Bogenschichten in erheblichem Betrage emittiert und absorbiert. Für sie ist darum die optische Schichtdicke groß und vermehrt deshalb sowohl die molelektrische wie die molstößliche Verbreiterung beträchtlich. Nehmen wir an, daß die Verschiebung dieser Linien nach Rot durch das elektrische Feld nur sehr klein ist oder daß ihre elektrische Zerlegung nahezu symmetrisch erfolgt, so ist erklärt, warum ihre Verbreiterung nahezu symmetrisch nach beiden Seiten er-

folgt und ihre Intensitätsgipfel beim Übergang vom Röhren- zum Luftbogen nur wenig nach Rot sich verschieben.

Es erübrigt noch, den zu erwartenden Zusammenhang der vorstehenden Beobachtungen Kings mit dem Verhalten der Eisenlinien beim Übergang von der Mitte zur kathodischen Schicht des Eisen-Luftbogens und bei Erhöhung des Druckes in diesem zu erwähnen. Die Intensitätsgipfel der Linien der dritten Gruppe, welche beim Übergang vom Luft- zum Röhrenbogen nach Violett verschoben werden, tun dies auch beim Übergang von der Mitte zur Kathode des Luftbogens und beim Übergang zu einem höheren Druck. Ebenso erfahren die Linien der zweiten Gruppe, deren Gipfel beim Übergang vom Luft- zum Röhrenbogen nach Rot sich verschieben, eine Verschiebung in derselben Richtung beim Übergang von der Mitte zur Kathode des Luftbogens und beim Übergang zu einem höheren Druck. Der gemeinsame Zug der drei Übergänge ist die Zunahme der Ionendichte. Von dieser geht darum wahrscheinlich in erster Linie die Wirkung der unsymmetrischen Verbreiterung und Verschiebung des Intensitätsgipfels aus; neben der so bedingten molelektrischen Verbreiterung ist die molstößliche Verbreiterung sowie der Einfluß der Absorption (optische Dicke, thermische Inhomogenität) wirksam.

20. Verbreiterungen im Funken.

Will man die Eigenschaften der vom Funken gelieferten Spektrallinien verstehen, so muß man sich zunächst die elektrischen Eigenschaften des Funkens klar machen. Unter Funken wird in der Spektralanalyse fast ausschließlich der oszillatorische oder kondensierte Funke verstanden; es liegt also der Funke, die leuchtende Gasstrecke, in einem elektromagnetischen Schwingungskreis von einer bestimmten Kapazität und Selbstinduktion. Der oszillatorische Funke kann, wie ich zuerst darlegte[1]) und heute wohl allgemein anerkannt ist, als ein Wechselstromlichtbogen aufgefaßt werden; die leuchtende Gasstrecke in ihm ist demnach eine Lichtbogensäule.

Der spektralanalytisch wichtigste Unterschied zwischen dem Funken und dem Lichtbogen von mäßiger Stromstärke (kleiner als 30 Amp.) ist die Stromdichte. Diese ist für den gewöhnlichen Lichtbogen von der Ordnung 20 Amp. $\times$ cm^{-2}, für den Funken dagegen zumeist sehr viel größer, da der Querschnitt seiner Strombahn zwar nicht größer als im Lichtbogen, dagegen die Amplitude seiner Stromstärke zumeist

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 12, 712, 1902.

erheblich größer als 100 Amp. ist. Es ist somit die Ionendichte in der Achse der Strombahn beim Funken im allgemeinen sehr viel größer als beim Lichtbogen und hiermit ist für den Kern des Funkens die Voraussetzung der molelektrischen Verbreiterung von Spektrallinien in viel höherem Maße als beim Lichtbogen gegeben.

Ein anderer quantitativer Unterschied zwischen Lichtbogen und Funken besteht hinsichtlich der Dichte des leuchtenden Dampfes oder Gases. Hierbei sind zwei Fälle zu unterscheiden. Handelt es sich erstens um das Spektrum eines Gases, so ist dessen Teildruck in größerem Abstand von den Funkenelektroden gleich dem Gesamtdruck an dieser Stelle; bei kleinem Abstand der Elektroden ist der Teildruck des Gases vor diesen kleiner als der Gesamtdruck, da es hier durch den aus den Elektroden entwickelten Metalldampf teilweise verdrängt wird. Handelt es sich zweitens um das Spektrum des Dampfes, der aus den Elektroden des Funkens infolge Erhitzung durch diesen entwickelt wird, so hängt der Teildruck des Dampfes von einer Reihe von Umständen ab. Er muß ja von der Funkenwärme selbst erst aus den Elektroden entwickelt werden und von diesen weg infolge eines Überdruckes in das Innere der Gasstrecke hineinströmen oder diffundieren. Je größer darum die Funkenwärme in unmittelbarer Nähe der Elektroden ist, also je größer die Stromamplitude ist und je längere Zeit die Schwingungen der einzelnen Funkenentladung andauern, desto größer wird der Teildruck des Metalldampfes aus den Elektroden unmittelbar vor diesen. Wie beim Lichtbogen und noch mehr als bei diesem nimmt der Teildruck des Metalldampfes aus den Elektroden von diesem weg nach der Funkenmitte zu ab. Da beim gewöhnlichen Lichtbogen die Erwärmung der Elektroden sehr viel größer ist als beim Funken, so ist die Dichte des Metalldampfes aus den Elektroden im Funken in der Regel erheblich kleiner als im Bogen.

Infolge der großen Amplitude der Stromstärke im Funken ist die Temperatur in ihm im allgemeinen beträchtlich größer als im Bogen, soweit überhaupt mit Annäherung von einer Temperatur im gewöhnlichen Sinn in diesen Fällen gesprochen werden kann.

Für spektralanalytische Zwecke wird der Funke in der Regel in der folgenden Weise hergestellt. Handelt es sich um das Funkenspektrum eines Gases, so wird diesem ein so hoher Druck (größer als 10 cm *Hg*) zwischen den Elektroden gegeben, daß sich zwischen diesen eine erhebliche Funkenspannung erreichen und so bei Erfüllung der übrigen Bedingungen eine oszillatorische Entladung gewinnen läßt. Soll das Funkenspektrum des Dampfes aus den Elektroden untersucht wer-

den, so werden diese auf ziemlich kleinem Abstand (0,5—3 cm) einander gegenübergestellt und der Druck des Gases zwischen ihnen hoch (größer als 50 cm *Hg*) gewählt; das letztere, um hohe Funkenspannung und große Stromwärme vor den Elektroden zu erzielen. Diese zumeist gewählten Funkenbedingungen seien für die späteren Darlegungen allein vorausgesetzt. Nebenbei erwähnt sei hier, daß man auch durch ein Gas von niedrigem Druck, etwa durch eine Geißlerröhre, den starken Strom einer Funkenentladung senden kann. Man erreicht dies, indem man die Geißlerröhre hinter eine Luftfunkenstrecke in den Kreis einer oszillatorischen Entladung legt.

Nach diesen Auseinandersetzungen über die elektrischen Eigenschaften des Funkens können wir die Faktoren erwägen, welche in erster Linie für die Verbreiterung von Funkenlinien verantwortlich zu machen sind. Da der Gasdruck in dem Funken zumeist groß ist, da also die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle im Funken zumeist klein ist im Verhältnis zur Wellenlänge der untersuchten Spektrallinien, so überwiegt im Funken die molstößliche Verbreiterung in fast allen Fällen die thermokinetische. Die molstößliche Verbreiterung ist demnach immer bei Funkenlinien wirksam. Bei allen Linien, welche vom elektrischen Feld merklich zerlegt oder verschoben werden, wird ihre Wirkung noch übertroffen von der molelektrischen Verbreiterung. Dies gilt indes nur für die Emission am Orte großer Stromdichte, also in der Achse des Funkens; in den äußeren Schichten des Funkens ist die Stromdichte klein, hier wird also die molelektrische Verbreiterung im allgemeinen wieder hinter die molstößliche zurücktreten.

Die Wirkung der zwei Arten von Verbreiterung im Funken wird durch die Absorption infolge großer optischer Dichte in den meisten Fällen wie beim Bogen gesteigert. Freilich ist diese Steigerung dann nicht so groß wie beim Lichtbogen, wenn es sich um die Linien des Dampfes aus den Metallelektroden handelt. Denn dessen Teildruck ist ja, wie oben dargelegt wurde, im allgemeinen im Funken kleiner als im Bogen. Die Wirkung der Absorption wird beim Funken wie beim Bogen in der früher dargelegten Weise beeinflußt durch die thermische Ungleichartigkeit der nach außen aufeinander folgenden konzentrischen Schichten des Funkens.

Bei den Linien des Funkens findet also in den meisten Fällen eine Überlagerung der molelektrischen, molstößlichen und absorptiven Verbreiterung in wechselndem Stärkeverhältnis statt. Schon aus diesem Grunde wird ihre genaue theoretische Behandlung sehr schwierig; man muß sie vollends als Unmöglichkeit erkennen, wenn man den räumlich

und zeitlich veränderlichen Zustand des Funkens berücksichtigt. Wie schon erwähnt, variiert ja längs der Achse und ebenso längs eines Durchmessers der Funkenbahn die Dampfdichte. Dazu variiert diese während der aufeinander folgenden Schwingungen der einzelnen Entladung. Gleichzeitig schwankt die Ionendichte mit der Stromdichte zwischen Null und einem sehr großen Werte auf und ab. So muß man auf eine strenge Zergliederung der Verbreiterung von Linien im Funken verzichten und sich damit begnügen, die beobachteten Erscheinungen in großen Zügen angenähert zu deuten.

Vergleicht man das Bogen- und das Funkenspektrum eines Elements miteinander, so bemerkt man in vielen Fällen zunächst die Erscheinung, daß das Funkenspektrum außer denjenigen Linien, welche im Bogen auftreten, noch weitere Linien aufweist; diese Linien werden darum auch „Funkenlinien" zum Unterschied von Bogenlinien genannt. Das Auftreten zahlreicherer Linien im Funken im Vergleich zum Bogen ist von mir aus dem Vorkommen höherwertiger positiver Atomionen[1]) im Funken erklärt worden, es ist eine Erscheinung, welche hier nur nebenbei zu erwähnen ist, da sie nicht in das Kapitel der Linienverbreiterung gehört. Richtet man auf diese beim Vergleich von Bogen- und Funkenspektren seine Aufmerksamkeit, so fallen folgende Hauptunterschiede auf. Linien, welche im Bogen infolge großer optischer Schichtdicke eine große absorptive Verbreiterung aufweisen, erscheinen im Funken zumeist nicht so stark verbreitert; dies rührt daher, daß die Dichte des leuchtenden Dampfes hier gewöhnlich kleiner als dort ist. Im übrigen aber sind die Linien des Funkens im allgemeinen stärker als im Bogen verbreitert, wenn ihr Gas oder Dampf einen nicht zu kleinen Teildruck hat, etwa nur als Verunreinigung auftritt. Zudem sind die dissymmetrischen Verbreiterungen im Funken im allgemeinen zahlreicher als im Bogen. Dieser Unterschied erklärt sich in erster Linie aus der größeren Ionendichte im Funken; sie hat ein stärkeres Hervortreten der molelektrischen Verbreiterung zur Folge, die ja im Unterschied von der molstößlichen dissymmetrisch sein kann.

Wie auf Grund der obigen Darlegungen zu erwarten ist und die Erfahrung bestätigt, nehmen die Verbreiterungen der Linien im Funken zu, wenn die Stromamplitude der elektrischen Schwingung im Funkenkreis wächst. Mit dieser zusammen wächst ja auf alle Fälle die Ionen- und die Strahlerdichte, die letztere in gesteigertem Maße dann, wenn es sich um die Linien des Elektrodenmetalls handelt, wenn also

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. **14**, 102, 1913.

mit wachsender Stromamplitude die Dichte des Dampfes aus den Elektroden zunimmt. Ist die Funkenspannung (die Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden, bei welcher der Funke einsetzt) konstant (V_0), so ist, wie leicht zu sehen ist, bei kleinem Widerstand im Stromkreis (ungedämpfte Schwingung) die Stromamplitude proportional $V_0 \sqrt{\frac{C}{L}}$, wo C die Kapazität, L die Selbstinduktion des Stromkreises bezeichnet. Bei konstanter Funkenspannung nimmt demnach die Verbreiterung von Linien im Funken zu, wenn die Kapazität vergrößert wird; dagegen werden die Linien schärfer, wenn mehr Selbstinduktion in den Schwingungskreis des Funkens eingeschaltet wird. Die Anwesenheit eines Widerstandes im Stromkreis vermindert die Stromamplitude, seine Vergrößerung hat somit ebenfalls ein Zurückgehen der Linienverbreiterung zur Folge.

Von großer Bedeutung für diese ist die Funkenspannung, ihr ist ja die Stromamplitude proportional. Sie hängt, wie bekannt ist, von dem Gasdruck in der Funkenstrecke, von dem Abstand und dem Durchmesser der Funkenpole (der Einfachheit halber als Kugeln angenommen) ab. Sie nimmt angenähert proportional dem Gasdruck zu und auch erst schnell, dann langsam mit dem Durchmesser der Pole; ebenso wächst sie erst proportional, dann langsamer mit deren Abstand. Vergrößert man also einen dieser drei Faktoren, so erhält man mit wachsender Stromamplitude eine zunehmende Verbreiterung der Linien im Funken; eine Vergrößerung des Polabstandes ist allerdings nur wenig über 2 cm zu diesem Zweck zulässig, weil eine weitere Vergrößerung eine Zunahme des Widerstandes im Funkenkreis bedeutet und darum die Stromamplitude wieder herabsetzt.

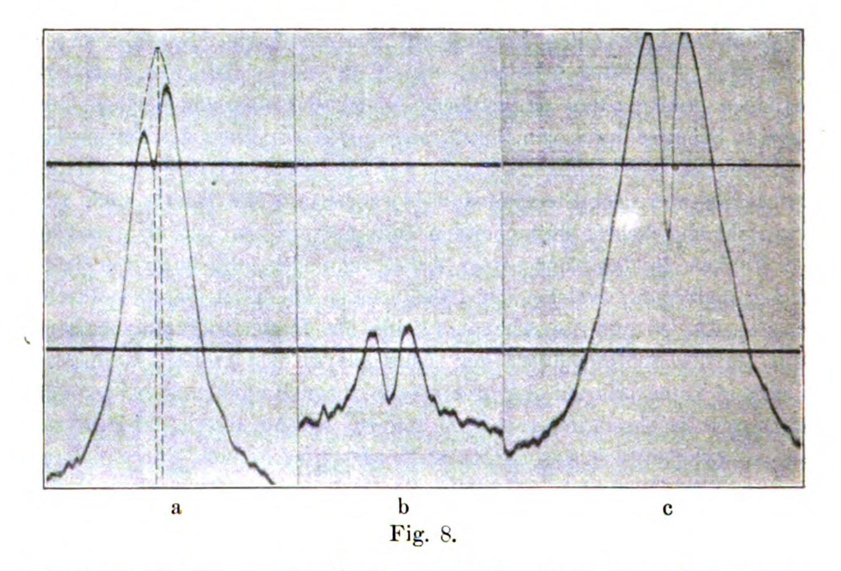
Berücksichtigt man bei der Verwendung des Funkens für spektralanalytische Zwecke nicht alle aufgezählten Faktoren, sondern richtet sein Augenmerk nur auf die Veränderung eines Faktors, ohne auf die gleichzeitige Änderung der anderen Faktoren zu achten, so kann man scheinbar widersprechende Resultate erhalten. Lädt man z. B. die Kapazität des Funkenkreises mit einem Induktorium oder Wechselstromtransformator auf, so kann man im allgemeinen nicht mehr frei über die Funkenspannung verfügen. Der größte Wert, den man dieser erteilen kann, wird bestimmt durch die größte Spannungsdifferenz, zu welcher das Induktorium oder der Transformator die verwandte Kapazität aufzuladen vermögen. Diese Spannungsdifferenz nimmt ab mit wachsender Kapazität und so mag deren Steigerung zwingen, die Funkenstrecke zu verkürzen, dann aber kann trotz zunehmender

Kapazität die Stromamplitude, welche in erster Linie Verbreiterungen bedingt, abnehmen. Will man also über die Funkenspannung und Funkenlänge frei verfügen, so muß man zum Aufladen der Kapazität eine Influenzmaschine verwenden; je größer deren Stromstärke ist, desto mehr einzelne Funkenentladungen liefert sie in der Zeiteinheit. Um besonders starke Verbreiterungen im Funken zu erhalten, hat man die Lichtemission unmittelbar vor den Funkenpolen (größter Teildruck des Metalldampfes aus diesen) zu beobachten, ferner hat man eine große Kapazität, kleine Selbstinduktion und kleinen Widerstand in den Funkenkreis zu schalten; die Funkenlänge ist zwischen 1 und 3 cm zu legen, als Funkenpole sind Kugeln von großem Durchmesser (größer als 1 cm) zu verwenden, der Gasdruck in der Funkenstrecke ist gleich einer Atmosphäre oder größer zu wählen. Die Zeitdauer zwischen den aufeinanderfolgenden Funkenentladungen ist nicht zu klein zu wählen, weil sonst infolge der Erwärmung des Gases und der Funkenpole bald nach den ersten Entladungen die Funkenspannung beträchtlich sinkt. Zum Betrieb des Funkens ist also in dieser Hinsicht eine Influenzmaschine oder ein Induktorium mit wenig sekundlichen Unterbrechungen geeigneter als Wechselstrom von 50 oder mehr Perioden.

Die Linienverbreiterungen im Funken sind schon seit langer Zeit bekannt; sie sind häufig der Gegenstand qualitativer Untersuchungen gewesen und es sind zum Teil widersprechende Beobachtungen über sie und noch mehr widersprechende theoretische Ansichten über sie mitgeteilt worden. Alle diese Mitteilungen aus der älteren Zeit haben indes nur mehr historischen Wert. Sie behandeln ihre Aufgabe weder eingehend experimentell noch von den hier entwickelten richtigen theoretischen Gesichtspunkten. Dies konnte auch nicht anders sein, da zu jener Zeit die Vorgänge im elektrischen Funken noch nicht erforscht waren und über die letzten Ursachen der Linienverbreiterung noch keine Klarheit geschaffen war. Aus diesem Grunde seien hier die älteren Angaben über die Linienverbreiterung im Funken überhaupt nicht besprochen. Erwähnt seien lediglich die Untersuchungen G. A. Hemsalechs (30) über den Einfluß der Selbstinduktion und des Widerstandes im Funkenkreis auf die Linienbreite. Er findet, wie ohne weiteres verständlich ist, daß die Linien im Funken weniger breit werden, wenn Selbstinduktion und Widerstand im Funkenkreis vergrößert werden. Auch sei hier eine Untersuchung von R. Rossi (65) genannt, in der gezeigt wird, daß die Linien H_α, H_β und H_γ des Wasserstoffs im Funken bei Atmosphärendruck angenähert proportional der Stromdichte verbreitert werden.

Ausführlicher sei dagegen eine kürzlich erschienene Mitteilung Kings (42) über Verbreiterungen und Verschiebungen von Linien im Funken hier besprochen, weil sie auf Grund eingehender gut definierter Beobachtungen die wesentlichen Züge dieser Erscheinung ins Licht stellen läßt. Er erzeugte den Funken zwischen gekühlten Eisenpolen in freier Luft mit Hilfe eines mächtigen Transformators, welcher eine große Kapazität auflud. Aus seiner Angabe, daß der Funke außerordentlich laut war, ist zu schließen, daß die Stromamplitude in ihm sehr groß war. Er findet, daß die Eisenlinien in einem so erzeugten Funken weitgehend den Linien des oben behandelten Röhrenbogens ähnlich sind. Besonders lehrreich sind folgende Angaben. Er bildete den horizontal gestellten Funken auf den vertikalen Spalt ab; da er mit einem Plangitter arbeitete, erhielt er so in den übereinanderliegenden Spaltpunkten stigmatische Bilder der übereinanderliegenden linearen Schnitte durch den Bogen, angefangen vom Kern des Bogens bis zu dessen äußerster Hülle. In Fig. 7a auf Tafel sind vergrößerte derartige Aufnahmen von drei Eisenlinien wiedergegeben. Die Linien sind, wie man sieht umgekehrt; ihre obersten Teile entsprechen Sehlinien, welche den Funken in der Nähe seiner Achse schneiden, die untersten Teile solchen Sehlinien, welche ihn nahe seinem äußersten Mantel durchsetzen. Es ist nun unverkennbar, daß die Linien in ihrem obersten Teile (in der Sehlinie durch den Funkenkern) eine größere Verbreiterung und Intensität auf der roten Seite ihrer Umkehrung haben, daß sie dagegen an ihrem unteren Ende (in der Sehlinie durch den Funkenmantel) symmetrisch verbreitert sind. Dies wird auch durch mikrophotometrisch bestimmte Schwärzungskurven entlang einem Querschnitt der Linie λ 3737 in den Fig. 8a und 8b bestätigt; während in Fig. 8a (Funkenkern) die Umkehrung dissymmetrisch in der verbreiterten Linie liegt, ist sie in Fig. 8b (Funkenmantel) symmetrisch in die Linie geschnitten. Es ist leicht, diese Verhältnisse auf Grund unserer Darlegungen über die Ursachen der Linienverbreiterung im Funken zu deuten. In einer Sehlinie durch den Funkenkern kommt die Lichtemission an dem Orte sehr großer Ionendichte zur Emission; die in ihr beobachteten Linien, so diejenige der Fig. 8a, können darum an diesem Orte eine sehr große einseitige molelektrische Verbreiterung erfahren. Die in derselben Sehlinie im Funkenmantel beobachtete Linie kommt dagegen von einem Ort viel kleinerer Ionendichte, bei ihr tritt darum die molelektrische Verbreiterung gegenüber der molstößlichen zurück; und da hier ihre Emission viel weniger intensiv ist als im Kern und die Temperatur niedriger ist, so erscheint die Linie

dunkel als Umkehrung auf dem Grunde der verbreiterten Linie des Kernes, und zwar nur symmetrisch molstößlich ohne Verschiebung verbreitert. Die Überlagerung der zwei Linien gibt das beobachtete Bild der umgekehrten dissymmetrisch verbreiterten Linie (Fig. 8a). Schneidet dagegen die Sehlinie den Funken in einigem Abstand von seinem Kern, so führt sie zwar ebenfalls durch Schichten von verschiedener Temperatur und Ionendichte und es kann sich die Linie der äußersten kältesten Schicht ebenfalls auf der Linie der tieferen heißeren Schicht umkehren, aber in dieser ist die Ionendichte nicht mehr so groß, daß die molelektrische Verbreiterung die molstößliche überwiegen könnte.



a b c

Fig. 8.

Die Linie, welche aus der Überlagerung der Linien aus den verschiedenen Schichten sich ergibt, ist darum in diesem Falle angenähert symmetrisch zu ihrer Umkehrung verbreitert, Fig. 8b.

Lehrreich ist ferner der Vergleich der Linien für eine Sehlinie durch den Funkenkern mit den Linien aus dem gewöhnlichen Lichtbogen; diese sind die unteren Linien in Fig. 7b, jene die oberen in dieser Figur. Wie man sieht, sind die Linien aus dem Bogen stärker und symmetrisch (vgl. auch Fig. 8c) verbreitert im Vergleich zu den Linien aus dem Funken. Die Symmetrie der Verbreiterung erklärt sich daraus, daß im Bogen wegen der viel kleineren Ionendichte die molelektrische Verbreiterung hinter der molstößlichen zurücktritt; wegen der größeren Dampfdichte im Bogen wird die molstößliche Ver-

breiterung durch die vermehrte Absorption beträchtlich vergrößert. Es ist außerdem beachtenswert, daß die Mitte der Umkehrung der Linie aus dem Funken mit der Mitte der Umkehrung der Linie aus dem Bogen zusammenfällt. In beiden Fällen entstehen ja die umgekehrten Linien durch die Absorption in den äußeren Schichten des Bogens und des Funkens; hier ist die Ionendichte klein, es kann keine molelektrische Verschiebung der Linien, sondern nur eine symmetrische molstößliche Verbreiterung der umgekehrten Linien eintreten.

Endlich sei noch darauf hingewiesen, daß gemäß der Fig. 8a der durch Extrapolation konstruierte Intensitätsgipfel der Linie aus dem Funkenkern eine etwas größere Wellenlänge als die umgekehrte Linie aus dem Mantel hat. Diese Verschiebung des Intensitätsgipfels der Linie aus dem Funkenkerne gegen diejenige aus dem Mantel und somit gegen die umgekehrte oder nicht umgekehrte Linie aus dem Bogen erklärt sich aus der molelektrischen Verbreiterung infolge der großen Ionendichte im Funkenkerne.

21. Verschiebung des Intensitätsgipfels von Linien im Funken.

Wie oben festgestellt wurde, ändert sich die Wellenlänge des Intensitätsgipfels von Linien aus dem Bogen in zahlreichen Fällen etwas mit der Dampf- und Stromdichte. Ferner wurde dargelegt, daß der oszillatorische Funke als ein Wechselstromlichtbogen aufzufassen ist. Hieraus ergibt sich mit Notwendigkeit die Folgerung, daß auch für Linien aus dem Funken die Wellenlänge des Intensitätsgipfels mit den Versuchsbedingungen, so vor allem mit der Stromamplitude sich etwas ändern kann; und da die Bedingungen für die Linienverbreiterung im Bogen im allgemeinen von denjenigen im Funken verschieden sind, so dürfen wir auch für zahlreiche Fälle eine geringe Verschiedenheit der Wellenlängen der Intensitätsgipfel von Linien aus den zwei Lichtquellen gegen einander erwarten. Dies sind so einleuchtende Folgerungen, daß man sich nicht dabei aufzuhalten brauchte. Indes ist um diesen Gegenstand ein hitziger Streit geführt worden, darum sei hier näher auf die in Frage kommenden Veröffentlichungen eingegangen.

Zuerst haben F. Exner und E. Haschek (15, 16, 17) bei ihren Messungen der Wellenlängen von Funkenspektren deren Veränderlichkeit mit den Versuchsbedingungen und ihre Verschiedenheit von den Wellenlängen der Bogenlinien bemerkt und Kent hat später dieselbe Tatsache festgestellt. Demgegenüber haben Kayser (36, 37), Eder und Va-

lenta (13, 14) und Keller (38) behauptet, daß Exner und Haschek und Kent fehlerhaft beobachtet hätten. Diese Behauptung wurde indessen von diesen Forschern als unrichtig zurückgewiesen. Ehe über die Ergebnisse ihrer Beobachtungen berichtet wird, seien die Versuche gedeutet, mit welchen Eder und Valenta und Keller den Beweis führen zu können glaubten, daß die Wellenlängen der Bogenlinien genau gleich denjenigen der Bogenlinien seien.

So haben Eder und Valenta Kalziumlinien einmal aufgenommen bei sehr kleiner Dampfdichte (Funkenpole aus Kohle mit etwa *Ca*-Salz verunreinigt) und einmal bei viel größerer Dampfdichte (Funkenpole aus metallischem *Ca*). Im ersten Falle erhielten sie schmale nach Rot verbreiterte nicht umgekehrte Linien, im zweiten Falle stark nach Rot verbreiterte umgekehrte Linien. Sie vergleichen die Wellenlänge der Intensitätsgipfel der scharfen Linien im ersten Falle (kleine Dampfdichte) mit der Wellenlänge der Umkehrung im zweiten Falle (große Dampfdichte), finden Übereinstimmung und glauben nun bewiesen zu haben, daß eine Verschiebung der Intensitätsgipfel von Funkenlinien bei Änderung der Dampfdichte nicht eintritt. Hierbei begehen sie indes einen Überlegungsfehler. Sie meinen nämlich, daß „die Umkehrungserscheinung den intensivsten Teil der verbreiterten Linie schwächt“. Sie halten diese Meinung offenbar für so selbstverständlich richtig, daß sie gar keine Begründung dafür angeben. Wäre sie richtig, dann wäre der von ihnen ausgeführte Vergleich in der Tat beweisend für ihre Schlußfolgerung. Jene Meinung ist aber irrtümlich, die Umkehrung im Falle des dichten Dampfes gibt nur die Wellenlänge der Linie im äußeren Funkenmantel an, nicht die Wellenlänge des Intensitätsgipfels der Linie aus dem Funkenkern. Diese Wellenlänge muß erst angenähert durch extrapolatorische Konstruktion des Intensitätsgipfels der verbreiterten Linie auf Grund einer Photometrierung so, wie es King machte, ermittelt werden. Hätten dies Eder und Valenta gemacht, so hätten sie wahrscheinlich ähnlich wie King für *Fe*-Linien gefunden, daß der konstruierte Intensitätsgipfel nicht genau die Wellenlänge der Umkehrung hat. Daß andererseits der Intensitätsgipfel der schmalen Linien für kleine Dampfdichte nahezu dieselbe Wellenlänge wie die Umkehrung der breiten Linien für dichten Dampf hat, erklärt sich so. In jenem Falle ist zwar eine geringe Verschiebung zusammen mit der dissymmetrischen Verbreiterung vorhanden, aber sie ist nicht so merklich durch Absorption vergrößert wie im Falle des dichten Dampfes. Darum zeigen die Intensitätsgipfel der Linien aus dem Funkenkerne bei kleiner Dampfdichte keinen erheb-

lichen Unterschied von der Wellenlänge der Umkehrung aus dem Funkenmantel bei großer Dampfdichte, zumal auch diese in Wirklichkeit eine geringe Verschiebung erfährt, indem ihre molelektrische Verschiebung infolge der kleineren Ionendichte an sich zwar geringer ist als im Funkenkerne, dafür aber durch die größere Dampfdichte verstärkt wird.

In einer späteren Arbeit prüfen Eder und Valenta, ob mehrere Zinklinien im Bogen und im Funken dieselbe Wellenlänge haben. Wie es scheint, haben sie ohne Absicht zufällig die Versuchsbedingungen so gewählt, daß die Linien der beiden Lichtquellen angenähert dieselbe Verbreiterung und Verschiebung erfuhren. Sie benutzten nämlich ein Induktorium zur Aufladung von „großen Kondensatorbatterien“; hierbei mußten sie vermutlich mit kurzer Funkenstrecke und darum mit kleiner Stromamplitude arbeiten. So erhielten sie zwar im Funken eine etwas größere Linienverschiebung als im Bogen wegen der immerhin größeren Ionendichte; dafür aber wurde die Verschiebung und Verbreiterung im Bogen auf absorptivem Wege durch die größere Dampfdichte mehr vergrößert. Hiermit stimmt überein, daß die von Eder und Valenta mitgeteilten Abbildungen von ihren Aufnahmen keine erheblichen Unterschiede zwischen den Linien aus dem Bogen und dem Funken erkennen lassen. Wenn sie bei mehreren Linien (erste Nebenserie) die Lagen der Umkehrungen in den zwei Fällen vergleichen, so ist es nach den früheren Darlegungen selbstverständlich, daß sie keinen erheblichen Unterschied der Wellenlängen finden. Übrigens erscheint mir auf der von ihnen mitgeteilten Tafel die Linie λ 4810 (zweite Nebenserie) im Funken deutlich gegen ihre Lage im Bogen nach Rot verschoben.

Ebensowenig beweiskräftig ist das negative Resultat Kellers, eines Schülers Kaysers. Er photographierte mittels des Konkavgitters übereinander das Spektrum des Funkens und dasjenige des Bogens, so daß sich die zugewandten Spitzen der Linien aus den zwei Lichtquellen gerade gegenüberstanden. Da in diesen Spitzen die Schwärzung auf Null abfällt, so konnte er in ihnen auf die Lage des Höchstwertes der Schwärzung, also auf den Intensitätsgipfel einstellen. Ohne Berücksichtigung der maßgebenden Faktoren in der untersuchten Erscheinung wählte er aber die Versuchsbedingungen so, daß er für die verglichenen Linien dieselben Wellenlängen erhielt. Erstens wählte er nämlich die Kapazität, welche er mit einem Induktorium auflud, so groß, daß er die Funkenstrecke bis auf 1,5 mm verkürzen mußte. Er arbeitete also mit kleiner Funkenspannung und verhältlich kleiner Stromampli-

tude; sein Funken hatte darum nur eine wenig größere Stromdichte als sein Lichtbogen und bei dem kleinen Polabstand nur wenig kleinere Dampfdichte. Keller verglich also die Wellenlängen der Linien aus zwei Lichtquellen, die sich hinsichtlich der Ursachen der Verschiebung von Linien nur wenig voneinander unterschieden. Und obendrein wählte er am Funken denjenigen Teil zum Vergleich, dessen Lichtemission derjenigen des Bogens am nächsten steht, nämlich den Mantel des Funkens. Er stellte nämlich den Funken horizontal vor die untere Spalthälfte und projizierte über ihn weg das Bogenbild auf die obere Spalthälfte. Wenn auch das verwendete Konkavgitter nicht stigmatisch die Spaltpunkte abbildete, so überwog in den Spitzen der Funkenlinien doch das Licht aus dem Funkenmantel.

Erwähnt sei endlich noch in diesem Zusammenhang eine Untersuchung von Middlekauff (54) über den Einfluß von Kapazität und Selbstinduktion auf die Wellenlänge von Funkenlinien. Er fand keine Änderung der Wellenlänge mit der Kapazität und Selbstinduktion im Funkenkreis. Indes beschränkte er seine Beobachtungen in der Hauptsache auf Eisenlinien und teilte nicht einmal deren Wellenlängen mit. Er verwendete zum Betrieb des Funkens den hierfür ungünstigen Wechselstrom von 133 Perioden in der Sekunde. Unter diesen Umständen kann seinem negativen Resultat keine Beweiskraft zugesprochen werden.

Nachdem die negativen Resultate hinsichtlich der Verschiebung von Linien aus dem Funken beleuchtet sind, sei nunmehr kurz über die positiven Resultate in dieser Hinsicht berichtet. Was den Funken in freier Luft betrifft, so weisen zuerst Exner und Haschek darauf hin, daß die Wellenlängen der Intensitätsgipfel seiner Linien etwas mit der Dampfdichte sich ändern und daß sie auch im allgemeinen etwas größer sind als im Bogenspektrum; sie führen als Beispiele hierfür *Ca*- und *Cr*-Linien (15), *Cs*-, *Rb*- und *Va*-Linien (16, 17) an. Die Ursache der Verschiebung der Funken- gegen die Bogenlinien erblicken sie zum Teil in der geänderten Dampfdichte, zum Teil in einer Druckerhöhung[1]) im Funken. Die Meinung, daß diese letztere allein wirksam sei und sogar umgekehrt aus der Linienverschiebung berechnet werden könne, läßt Haschek (28) bald fallen, indem er zeigt,

1) E. Haschek u. H. Mache, Über den Druck im Funken. Wien. Ber. **107**, 1253—1265, 1898; E. Haschek, Druck und Temperatur im Funken. Ann. d. Phys. **3**, 672—682, 1900.

daß eine Änderung der Dampfdichte eine Verschiebung des Intensitätsgipfels von Linien nach sich ziehen kann.

Auch J. F. Mohler (55), vgl. hierzu Haschek und Mache (29), beobachtete Verschiebungen von Funkenlinien gegen ihre Lage im Bogenspektrum. Am eingehendsten indes hat sich mit diesem Gegenstand N. A. Kent beschäftigt. Nach einer ersten Untersuchung (39) mit positivem Resultat klärt er in einer eingehenden sorgfältigen Arbeit (40) die Bedingungen auf, von welchen die Änderung von Wellenlängen im Funken abhängt. Er benutzt zu seiner Untersuchung die zweite Ordnung eines Konkavgitters; in dessen Bildfläche deckt er einmal das mittlere Drittel ab und beleuchtet das obere und untere Drittel mit den Funkenlinien, darauf deckt er diese zwei Drittel ab und belichtet das mittlere Drittel mit dem Bogenspektrum. Er erhält so an den einander zugekehrten Spitzen der Funken- und Bogenlinien die Lage von deren Intensitätsgipfel. Am eingehendsten untersucht er die *Ti*-Linien λ 3900,68 und λ 3913,58, außerdem noch weitere acht *Ti*-Linien, neun *Fe*-Linien und eingehend auch die *Zn*-Linien λ 4680,38—4722,26—4810,71. Als Bedingung für das Auftreten einer großen Verschiebung bezeichnet Kent Plötzlichkeit (disruptiveness) der Funkenentladung. Und ohne es bestimmt auszusprechen, meint er darunter wohl große Amplitude der momentanen Stromstärke; jedenfalls variiert er diejenigen Faktoren, von denen die Stromamplitude abhängt. Seine Resultate sind denn auch in voller Übereinstimmung mit den Folgerungen, welche oben aus theoretischen Überlegungen gewonnen wurden. So findet er, daß bei gleicher Kapazität und Funkenlänge (0,2—0,9 cm) die Verschiebung von etwa 0,035 bis 0,005 Å. abnimmt, wenn die Selbstinduktion im Schwingungskreis erheblich vergrößert wird. Ebenso nimmt die Verschiebung ab, wenn unter sonst gleichen Umständen ein merklicher Ohmscher Widerstand in den Schwingungskreis eingeführt wird. Wird die Kapazität verkleinert, gleichzeitig aber eine zweite Funkenstrecke (0,4—2,7 cm) in den Kreis gelegt und damit die Funkenspannung und die Stromamplitude vergrößert, so bleibt die Verschiebung beträchtlich groß. Ferner ergibt sie sich größer, wenn die Funkenstrecke einem starken Luftstrom ausgesetzt ist, als wenn dies nicht der Fall ist; in der gekühlten Funkenstrecke ist eben, wie oben erwähnt wurde, die Funkenspannung und damit die Stromamplitude größer. Auch findet Kent in Übereinstimmung mit späteren Beobachtern, daß die Dampfdichte die Größe der Verschiebung beeinflußt; mit einer Legierung von 85 Proz. *Ti* bzw. mit reinem *Zn* erhält er nämlich größere Verschiebungen als mit einer Legierung von 20 Proz.

Ti bzw. von 30 Proz. *Zn*, auch stellt er fest, daß die Linien in dem Gebiet unmittelbar vor den Funkenpolen weiter als die Linien aus der Funkenmitte verschoben werden.

Obwohl die Arbeit von Kent den Eindruck großer Sorgfalt macht und zweifellos Gesetzmäßigkeiten aufdeckt, wurden ihm von anderer Seite grobe methodische Beobachtungsfehler vorgeworfen. Demgegenüber sah er sich veranlaßt, zusammen mit A. H. Avery (41) zu zeigen, daß seine Beobachtungen frei von den ihnen zugeschobenen Fehlern waren und die Verschiebung der untersuchten *Ti*-Linien unter den angegebenen Versuchsbedingungen völlig außer Zweifel steht.

In allen bisher besprochenen Arbeiten wurde der Funke in freier Luft, also bei atmosphärischem Druck untersucht. Nun wurde bereits oben dargelegt, daß man auch in einem Gas von niedrigerem Druck die große Stromstärke der oszillatorischen Entladung herstellen kann. Ist nämlich der Gasdruck zwar kleiner als 760 mm, aber immer noch beträchtlich, so wird für den verhältlich großen Elektrodenabstand, wie er in Geißlerröhren zumeist vorliegt, die Anfangsspannung einer Entladung ziemlich groß und ist der Röhre eine genügend große Kapazität parallel geschaltet, eine kleine Selbstinduktion und ein kleiner Widerstand vor sie, dann sind wieder die Bedingungen einer oszillatorischen Entladung gegeben und es können an den Linien des durchströmten Gases ähnliche Verbreiterungen und Verschiebungen wie beim Funken in freier Luft auftreten. Dieser Fall lag bei Untersuchungen vor, welche Eder und Valenta über die Linien des Argons (11) und des Schwefels (12) im Funken bereits 1896 und 1898 anstellten. Sie erhielten bei kleiner Stromstärke ein in der Gesamtfarbe „rotes", bei größerer Stromstärke „blaues" und bei sehr großer Stromstärke „weißes" Argonspektrum. Über die Verbreiterung und Verschiebung von Argonlinien machen sie folgende Angaben: „Es ist ferner bemerkenswert, daß bei 20 mm Druck im dritten Argonspektrum starke Verbreiterungen der Linien auftreten, manchmal nach beiden Seiten der Linien, manchmal nur einseitig gegen Rot zu verschwommen und im ganzen verschoben, das heißt, die Wellenlängen haben sich geändert, sind größer geworden. Diese ersteren Linien des größtenteils aus verbreiterten bandenartigen Linien (Streifen) bestehenden Spektrums des weißen Lichtes der Kapillare im 20 mm-Rohre gehören teilweise dem roten Spektrum des Argons an und koinzidieren mit diesem gänzlich, zum Beispiel 4348, 4272, 4228, 4198, 4190, 4164, 4158, nur sind sie im weißen Spektrum breit; andere, dem gewöhnlichen roten Argonspektrum charakteristische Linien fehlen im „weißen" Spektrum gänzlich oder werden

sehr lichtschwach, zum Beispiel die Linien 4510, 4044, 3949. Dagegen finden sich viele Linien des blauen Spektrums vor; ja sogar die meisten verbreiterten Linien des weißen Argonspektrums (20 mm Druck, Flaschenfunke mit großen Kondensatoren) sind verbreiterte Linien des zweiten (blauen) Spektrums; manche koinzidieren vollkommen, andere sind verschoben, und zwar deutlich verschoben, viel mehr, als einer einseitigen Verbreiterung zukommen würde, denn dieselben fallen in ihrer vollen Breite außerhalb der korrespondierenden Linie im „blauen" Argonspektrum. Die Verschiebung des weißen Argonspektrums, respektive der betreffenden Linien im Vergleiche zu dem roten und blauen Argonspektrum, ist nicht bei allen Linien gleich, sie schwankt bei demselben Spektrum von beiläufig 0,3 bis 0,1 A.-E., wobei es möglich ist, daß bei sehr stark verbreiterten Linien, welche oft einseitig verbreitert sind, bei der Messung (Mitte oder im anderen Falle Maximum der Intensität) ein beträchtlicher Beobachtungsfehler unterlaufen kann, welcher vielleicht innerhalb dieser Schwankungen liegt. Trotzdem wir uns diese Schwierigkeit vor Augen hielten, glauben wir dennoch die Ansicht aussprechen zu dürfen, daß nicht alle verschobenen Linien um denselben Betrag verschoben sind, sondern daß diese Verschiebung in engen Grenzen variiert."

Ähnliche Beobachtungen machten Eder und Valenta an Schwefellinien: „Schlägt der mit 2 bis 3 großen Leydenerflaschen verstärkte Funken eines Ruhmkorffschen Induktoriums bei niedrigem Dampfdruck durch das Schwefelrohr, so entstehen völlig scharfe Linienspektren, während bei allmählich steigendem Dampfdrucke Verbreiterungen, zunächst einiger Liniengruppen, auftreten und bei weiter gesteigertem Drucke die Verbreiterung der überwiegenden Anzahl von Linien des Schwefelspektrums eintritt, während eine kleinere Anzahl, wenn auch nicht ganz scharf, so doch nur mäßig verbreitert bleibt. Bei vielen jener stark verbreiterten Linien tritt eine Änderung der Wellenlänge ein; die Linien werden nach Rot zu verschoben, und zwar erleiden sie eine Verschiebung um durchschnittlich 0,5 A.-E."

22. Bedeutung der Verbreiterung von Linien und der Verschiebung ihrer Intensitätsgipfel für die Messung von Wellenlängen.

Auch nachdem man erkannt hatte, daß jede Spektrallinie eine endliche Breite besitzt, also ein gewisses Intervall von Wellenlängen umfaßt, hat man stillschweigend als „die Wellenlänge einer Linie" diejenige ihres Intensitätsgipfels bezeichnet. Mit mehr oder weniger Bewußtsein hat man

lange Zeit hindurch als selbstverständlich die Voraussetzung gemacht, daß die Wellenlänge des Intensitätsgipfels einer Linie unabhängig von den Bedingungen ihrer Emission dieselbe bleibe. Diese Auffassung bestärkte zunächst die Erkenntnis der thermokinetischen Verbreiterung; denn diese erfolgt ja symmetrisch nach Rot und Violett und läßt den Intensitätsgipfel unverändert liegen. Auch die Erfahrung des Auftretens dissymmetrischer Verbreiterungen brachte in jene Auffassung kaum einen Zweifel; man nahm nämlich stillschweigend ohne eine theoretische oder experimentelle Begründung an, daß auch bei dissymmetrischer Verbreiterung der Intensitätsgipfel einer Linie fest auf seiner Wellenlänge liegen bleibe. Die erste Unruhe in diese Auffassung brachte die Erfahrung, daß die Wellenlängen des Lichtbogens und Funkens sich mit steigendem Gasdruck etwas verschieben. Doch beruhigte man sich und andere mit dem Hinweis, daß diese Verschiebung sehr klein sei. Als aber mehrere Forscher behaupteten, daß die Wellenlänge des Intensitätsgipfels sich nicht bloß mit dem Druck, sondern auch mit der Dampfdichte verschiebe, daß sie im Funken unter Umständen anders sei als im Bogen, da erschienen die zahlreichen Wellenlängenmessungen in ihren Angaben der Tausendstel und Hundertel Ångström gefährdet und es mußte zum Streit um die Richtigkeit jener Behauptung kommen. Dieser Streit konnte natürlich nur durch die Erfahrung entschieden werden und er kann heutzutage in der Tat in dem Sinne als entschieden gelten, daß die dissymmetrischen Verbreiterungen und die durch sie bedingten Verschiebungen der Intensitätsgipfel von Linien eine Veränderlichkeit „der Wellenlänge“ einer Linie mit den Versuchsbedingungen in sich schließen.

Auf diese Verhältnisse haben frühzeitig Exner und Haschek aufmerksam gemacht und bei der großen Erfahrung dieser Spektralanalytiker ist es gerechtfertigt, wenn ihr zusammenfassendes Urteil[1]) in jener Hinsicht hier im Wortlaut wiedergegeben wird: „Solche Differenzen in den ermittelten Werten der Wellenlängen treten häufig auf zwischen identischen Linien im Bogen und im Funken. Zahlreiche Kontrollmessungen im Funkenspektrum des Kupfers und des Zirkons haben die Richtigkeit des Resultats ergeben. Aber auch bei Linien ein und derselben Entstehungsart, seien es Bogen- oder Funkenspektren, kommen solche Verschiebungen vor und fallen zunächst auf je nach der Intensität, mit welcher die Linie auf der Platte erscheint. Dabei

1) F. Exner u. E. Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck. Deuticke, Leipzig u. Wien 1911, S. 27.

ist aber diese Intensität nicht das primär Wirksame, etwa auf photographischem Wege, sondern nur als Index für die betreffenden Verhältnisse von Druck und Dampfdichte zu betrachten. Die Verschiebungen sind dadurch charakterisiert, daß sie unabhängig von ihrer Größe bei steigender Dampfdichte, also auch bei gesteigerter Intensität der Linien, immer nach der Seite der größeren Wellenlängen gerichtet sind. Erscheint eine Linie umgekehrt, so ist die Umkehrung im allgemeinen nicht oder nur wenig verschoben, entsprechend dem Umstand, daß die äußere umkehrende Schicht des Bogens oder Funkens nur eine geringe Dampfdichte hat. Man sieht daher bei umgekehrten, leicht verschiebbaren Linien die Umkehrung in der Regel exzentrisch, und zwar nach Violett in der Linie stehen. Bei besonderen Druck- und Dichtenverhältnissen kommt es vor, daß auch die Umkehrung sich nach Rot verschiebt, so zwar, daß die Wellenlänge einer starken Umkehrung größer sein kann, als die der nicht umgekehrten Linie, wenn letztere mit sehr geringer Intensität, etwa einer Verunreinigung angehörend, auftritt. Als Beispiel für die verschiedene Stellung der Linie bei verschiedener Intensität, bzw. Dampfdichte, mögen die folgenden Zahlen dienen:

	i	λ		i	λ		i	λ
Al	1	3961,68	*Ag*	1	3280,80	*Ag*	1	3383,04
(Funken)	2	3961,70	(Funken)	3	3280,80	(Funken	3	3383,05
	3	3961,71		5	3280,86		4	3383,09
	100	3961,74		100*u*	3280,81		100*u*	3383,03

	i	λ		i	λ
Ni	1	3050,93	*Pd*	1	3373,14
(Bogen)	1	3050,94	(Bogen)	30*u*	3373,21
	2	3050,94	*Rh*	100*u*	3396,95
	3	3050,90	(Bogen)	10	3397,01"
	4	3051,00			
	20*u*	3050,92			

Bei der Messung der Wellenlängen von Linien hat man demgemäß auf eine etwaige Verschiebung ihrer Intensitätsgipfel bei Änderung der Versuchsbedingungen Rücksicht zu nehmen. Die Wellenlängen der Spektrallinien sind, wie heutzutage allgemein anerkannt ist, Eigenschaften der einzelnen Atome der chemischen Elemente; sie können indes, wie ihre elektrische und magnetische Zerlegung lehren, durch Kräfte von außen her geändert werden, und infolge der wechselseitigen Beeinflussung in einem Aggregat von Molekülen kann unter Mitwirkung der Absorption in den aufeinanderfolgenden Schichten die Wellenlänge des Intensitätsgipfels von der Wellenlänge der Linien der einzelnen unbeeinflußten Atome verschieden werden. Will man also die ungeänderte

Wellenlänge der Atome ermitteln, so müssen die Versuchsbedingungen so gewählt werden; daß die Änderung der Wellenlänge durch den Zustand der Lichtquelle im Verhältnis zu der gewünschten Genauigkeit für die Wellenlänge sehr klein wird. Zu diesem Zweck ist gemäß der gegebenen Darlegungen die Stromdichte, der Gasdruck und die Schichtdicke klein zu wählen. Dann ist freilich die Intensität vieler Linien klein; ist sie unter diesen Bedingungen für eine Messung nicht ausreichend, dann kann sie ohne wesentliche Beeinträchtigung der Genauigkeit durch Vergrößerung der Schichtdicke gesteigert werden. Denn bleibt hierbei der Gasdruck und die Stromdichte klein, so bleibt die Verbreiterung der Linien überwiegend thermokinetisch und diese läßt die Intensitätsgipfel unverändert auf den Wellenlängen der unbeeinflußten einzelnen Atome („atomischen" Wellenlängen) liegen.

Ist bei einer Lichtquelle die Ionendichte und die Schichtdicke so groß, daß eine Verschiedenheit ihrer Wellenlängen („zuständlichen" Wellenlängen) von den atomischen Wellenlängen in Betracht kommt, so hat man zunächst festzusetzen, was man als Wellenlängen schlechtweg verstehen will. Dem Brauche folgend kann man darunter die Wellenlänge des Intensitätsgipfels der Linien verstehen. Ist eine verbreiterte Linie nicht umgekehrt, so hat die Ermittlung der Wellenlänge des Intensitätsgipfels im allgemeinen keine Schwierigkeit; bei photographischer Beobachtung muß natürlich dafür gesorgt werden, daß die Schwärzung des Intensitätsgipfels normal ist. Ist eine Linie umgekehrt, so kann man zwischen der Wellenlänge der umgekehrten Linie für deren schwächste Stelle und der Wellenlänge des konstruierten Intensitätsgipfels unterscheiden. Diesen hat man nach dem Vorgang von King auf Grund der Schwärzungskurve der Linie angenähert durch Extrapolation in das Gebiet der Umkehrung zu konstruieren. Bei einer symmetrisch verbreiterten Linie fällt natürlich die Wellenlänge der Umkehrung mit derjenigen des konstruierten Intensitätsgipfels zusammen.

Die Differenz der zuständlichen und der atomischen Wellenlängen ist ein Kennzeichen für den Zustand einer Lichtquelle; sie ist natürlich für verschiedene Linien desselben Elements im allgemeinen verschieden groß. Für Linien, die vom elektrischen Feld symmetrisch zerlegt und nur sehr wenig verschoben werden, ist sie praktisch Null. Solche Linien sind an erster Stelle als Bezugslinien (Normalen) für die genaue Bestimmung der Wellenlängen anderer Linien zu wählen; denn man kann sie in großer Intensität zum Zweck kurzer Belichtung herstellen, ohne daß ihre Wellenlänge sich merklich ändert.

(Eingegangen 1. Dezember 1915.)

Berichtigung

zu: J. Clay, Der galvanische Widerstand von Metallen und Legierungen bei tiefen Temperaturen. II. (Dieses Jahrbuch **12**, 259—279, 1915.)

Auf Seite 261, letzte Zeile von unten muß es heißen, statt $\beta = 0{,}009427$, $\beta = -0{,}009427 \cdot 10^{-4}$.

Besprechungen.

W. Hallwachs, Die Lichtelektrizität. (Nachtrag.)

Erfreulicherweise ist das im vorigen Heft besprochene Werk jetzt der Öffentlichkeit zugänglich geworden. Es ist als Teil des III. Bandes des Handbuchs der Radiologie, herausgegeben von Erich Marx bei der akademischen Verlagsgesellschaft Gustav Fock in Leipzig soeben erschienen.

Hermann Rohmann, Elektrische Schwingungen. (Sammlung Göschen. Bd. 751 u. 752.) 8. I. Teil 115 S., II. Teil 96 S. Berlin, G. J. Göschensche Verlagsbuchhandlung. 1915. Gebunden jeder Teil M. —.90

In anerkennenswerter Weise hat sich der Verfasser seiner Aufgabe entledigt, in dem beschränkten Raum zweier Bändchen der Sammlung Göschen eine übersichtliche Darstellung der „Elektrischen Schwingungen" zu geben, ohne dabei große Vorkenntnisse vorauszusetzen und ohne wesentliche theoretische und experimentelle Einzelheiten zu vernachlässigen. Im ersten Bändchen sind zunächst die Grundtatsachen und Definitionen der Elektrostatik und Elektrodynamik zusammengefaßt, die zum Verständnis des Wechselstroms erforderlich sind. Am Wechselstrom werden in knapper, klarer Form die Begriffe der Induktanz, Impedanz, Skineffekt u. a. m. erläutert und dann ausführlicher die Schwingungen einfacher und gekoppelter Kondensatorkreise behandelt. Mathematische Kenntnisse des Lesers werden dabei nicht weiter beansprucht, als sie in den Bändchen der höheren Analysis der gleichen Sammlung enthalten sind. Zum Schluß des ersten Bändchens werden dem Leser die gebräuchlichsten Methoden und Instrumente, die bei der Erzeugung und Untersuchung elektrischer Schwingungen in Frage kommen, vorgeführt. Im zweiten Büchlein folgt eine ausführliche Besprechung der Schwingungen in einzelnen Leitersystemen, das Verhalten von Wellen an Drähten bestimmter Form und Anordnung, Einfluß des Dielektrikums usw. Der letzte Teil behandelt das Gebiet der drahtlosen Wellen, ihre Erzeugung und Eigenschaften. Die ganze Darstellung ist frei von unnötigem Beiwerk, wird aber wirkungsvoll durch eine große Anzahl Zeichnungen und Figuren unterstützt, so daß auch ein Leser, dem die Experimente selbst nicht geläufig sind, sich ein gutes Bild von allem wird machen können. W. Steubing.

E. Hupka, Die Interferenz der Röntgenstrahlen. (Sammlung Vieweg: Tagesfragen aus den Gebieten der Naturwissenschaften u. der Technik. Heft 18.) 8⁰. III u. 68 S. mit 33 Abbildungen und 1 Lichtdrucktafel. Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn. 1914. M. 2.60

Dies Heftchen der Sammlung Vieweg: Tagesfragen usw. dürfte recht geeignet sein für alle, die sich eine genauere Kenntnis der Arbeiten der letzten Nobelpreisträger für Physik v. Laue und W. H. und W. L. Bragg verschaffen wollen, deren theoretische und experimentelle Arbeiten über die Natur der Röntgenstrahlen ihnen diese Ehrung der Schwedischen Akademie verschafften. Da das Büchlein sich in der Hauptsache mit den Interferenz- und Beugungserscheinungen der Röntgenstrahlen befaßt, wie sie zur Genüge aus den Gebieten der Optik bekannt sind, werden einleitend kurz die Analogien zwischen Licht- und Röntgenstrahlen (Polarisation), aber auch die Unterschiede zwischen den periodischen Licht- und den in ungeordneten Impulsen sich folgenden Röntgenwellen zusammengefaßt, die Entstehung des Röntgenimpulses, Impulsbreite, Primär- und Sekundärstrahlung. Breiteren Raum nimmt die Darstellung der Laueschen und Braggschen Theorie über die Entstehung der Interferenz im Molekulargitter der Kristalle ein und eine Anzahl Figuren und Photographien zum Teil eine vorzügliche Wiedergabe der Orginalphotogramme, die Friedrich und Knipping bei Ausführung der Laueschen Idee erhielten, unterstützt die eingehende und klare Darstellung. Ausführlich werden ferner die Reflexionsversuche Braggs an Kristallschichten und besonders die Folgerungen, die aus Theorie und Experiment sich für die Struktur der einzelnen Kristalle ergeben, gewürdigt. Auch die an amorphen Körpern wie Wachs und an kristallisierten Metallen gewonnenen Beugungsphotogramme, denen vielleicht eine größere Bedeutung für die Zukunft vorbehalten ist, sind besprochen, und den Abschluß bildet eine Schilderung der Versuche von Rutherford und Andrade mit γ-Strahlen eines radioaktiven Präparats an Stelle der Röntgenstrahlen, die zu einem Vergleich des Röntgenstrahlenspektrums mit dem der γ-Strahlen führten und von Wichtigkeit für die Rutherfordsche Atomtheorie geworden sind. W. Steubing.

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen. (Lichtelektrischer Effekt.)

E. Gehrcke u. **L. Janicki**, Die Abhängigkeit des photoelektrischen Aufladepotentials vom Material. Ann. d. Phys. **47**, 679–693, 1915.

W. Gerlach, Über die „Photoaktivität" des Blutes. Ztschr. f. Elektrochem. **21**, 425—426, 1915.

G. Hoffmann, Feinregistrierung der Ionisierung in geschlossenen Gefäßen. Elster-Geitel-Festschrift, 435–452, 1915.

E. O. Hulburt, A sensitive photo-electric cell. Astrophys. Journ. **41**, 400—401, 1915.

D. Konstantinowsky, Über das Elementarquantum der Elektrizität und den photoelektrischen Effekt. (Bemerkungen zu den Abhandlungen der Herren E. Meyer und W. Gerlach.) Ann. d. Phys. **48**, 57—83, 1915.

A. Kropp, Über Elektrizitätsleitung in Salzdämpfen. 36 S. Diss. Münster 1914.

K. F. Nesturch, On the probability of ionisation and radiation of gas molecules due to collision with electrons. Phil. Mag. **30**, 211—218, 1915.

R. Pohl, Über den selektiven Photoeffekt des Bariums. Elster-Geitel-Festschrift, 192—195, 1915.

M. C. Potter, Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds. II. Ionisation of the gases produced during fermentation. Proc. Roy. Soc. **91**, 465–480, 1915.

K. Przibram, Einige Versuche mit Nebeln. Elster-Geitel-Festschrift 221—224, 1915.

E. Salles, Recherches sur les gaz ionisés. Ann. de phys. **2**, 273—346, 1914.

W. Schlichter, Die spontane glühelektrische Emission bei Platin. Elster-Geitel-Festschrift, 689—719, 1915.

W. Schlichter, Die spontane Elektronenemission glühender Metalle und das glühelektrische Element. Ann. d. Phys. **47**, 573–640, 1915.

E. M. Wellisch, The mobilities of ions in air. Phys. Rev. **6**, 53—54, 1915.

E. Wertheimer, Untersuchung des lichtelektrischen Effekts der Metalle bei Anwendung von Glimmentladungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15,** 289 bis 305, 1915.

G. Wiedmann, Über die selektive und normale Lichtelektrizität des Kaliums. Verh. d. D. Phys. Ges. **17,** 342—349, 1915.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

K. Brockmann, Die Bewegung der Ionen im Glimmstrom. 34 S. Diss. Berlin 1915.

K. J. Compton and **L. W. Ross,** Charged surface layers formed on the electrodes of vacuum tubes. Phys. Rev. **6,** 207—212, 1915.

E. Goldstein, Eine neue Gruppe elektrischer Lichterscheinungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **17,** 256—258, 1915.

J. Harris, On the distribution of electric force in the discharge at low pressures. Phil. Mag. **30,** 182—192, 1915.

G. Quincke, Über elektrische Schatten und abklingende Absorption elektrischer Strahlen durch Isolatoren. Elster-Geitel-Festschrift, 1—6, 1915.

F. Rother, Untersuchung über den Elektrizitätsübergang bei ultramikroskopischen Kontaktabständen und die Elektronenatmosphäre der Metalle. 50 S. Diss. Leipzig 1914.

A. Sachs, Über die stille Entladung in Gasen bei Atmosphärendruck. Ann. d. Phys. **47,** 886—926, 1915.

H. Salinger, Über die Äquipotentialflächen in der positiven Lichtsäule des Glimmstroms. 31 S. Diss. Berlin 1915.

W. O. Sawtelle, The electric spark. Astrophys. Journ. **42,** 163—171, 1915.

C. A. Skinner, The cathode fall in gases. Phys. Rev. **5,** 483—496, 1915.

C. A. Skinner, The cathode fall in gases. Phys. Rev. **6,** 158—165, 1915.

H. Starke, Zerspritzen von Metallen in Entladungsfunken. Elster-Geitel-Festschrift, 131—133, 1915.

A. Wehnelt, Über den Spannungsverlauf an Röntgenröhren. Ann. d. Phys. **47,** 1112—1126, 1915.

3. Elektrische Strahlen.

L. Flamm, Die Gesetze des Durchganges der α-Strahlen durch Luft. Elster-Geitel-Festschrift, 601—622, 1912.

K. Friedersdorff, Der Dopplereffekt der Kanalstrahlen in Argon. Ann. d. Phys. **47,** 737—762, 1915.

Ch. E. Guye et **Ch. Lavanchy,** Vérification expérimentale de la formule de Lorentz-Einstein par les rayons cathodiques de grande vitesse. C. R. **161,** 52—55, 1915.

E. Marsden and **W. C. Lantsberry,** The passage of α particles through hydrogen. II. Phil. Mag. **30,** 240—243, 1915.

L. Meitner, Über die β-Strahlen von Ra D und das Absorptionsgesetz der β-Strahlen. Phys. Ztschr. **16,** 272—276, 1915.

F. Sanford, Electrical density and absorption of β-rays. Science **42**, 130 bis 131, 1915.

H. R. von Traubenberg, Über einen möglichen Zusammenhang zwischen den α-Strahlgeschwindigkeiten und der Quantenhypothese. Phys. Ztschr. **16**, 264—265, 1915.

4. Die Ionen in Metallen.

J. Clay, Der galvanische Widerstand von Metallen und Legierungen bei tiefen Temperaturen. II. Jahrb. d. Rad. u. El. **12**, 259—279, 1915.

C. W. Heaps, The magnetostriction and resistance of iron and nickel. Phys. Rev. **6**, 34—42, 1915.

C. H. Lees, The electronic theories of the properties of metals. Nat. **95**, 675—677, 1915.

G. H. Livens, On the number of electrons concerned in metallic conduction. Phil. Mag. **30**, 105—112, 1915.

G. H. Livens, On the electron theory of metallic conduction. III. Phil. Mag. **30**, 112—124, 1915.

G. H. Livens, On the electron theory of metallic conduction. IV. Phil. Mag. **30**, 287—295, 1915.

W. Meißner, Thermische und elektrische Leitfähigkeit einiger Metalle zwischen 20 und 373° abs. Ann. d. Phys. **47**, 1001—1058, 1915.

W. C. Moore, The thermoelectric properties of carbon. Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2032—2037, 1915.

O. W. Richardson, Metallic conduction. Phil. Mag. **30**, 295—299, 1915.

E. Riecke, Zur Elektronentheorie der thermoelektrischen und elektrothermischen Erscheinungen. Elster-Geitel-Festschrift, 71—104, 1915.

J. J. Thomson, Conduction of electricity through metals. Phil. Mag. **30**, 192—202, 1915.

W. Vehrigs, Die vollständige Bestimmung der Konstanten der akcidentellen Thermokräfte. 45 S. Diss. Jena 1915.

G. E. Washburn, Der Einfluß der Magnetisierung auf den Gleichstromwiderstand des Graphits nach der Hauptachse. Ann. d. Phys. **48**, 236—250, 1915.

A. G. Worthing, The Thomson effects in tungsten, tantalum and carbon at incandescent temperatures determined by an optical pyrometer method. Phys. Rev. **5**, 445—451, 1915.

H. Zahn, Neuere Untersuchungen über den Halleffekt. Historisch-kritische Bemerkungen zu den Arbeiten der Herren Corbino, Volterra, Bordenone. Phys. Ztschr. **16**, 279—280, 1915.

5. Ionisation in Elektrolyten.

S. J. Bates, The osmotic pressure of the ions and of the undissociated molecules of salts in aqueous solution. Proc. Nat. Acad. **1**, 363—368, 1915.

D. N. Bhattacharyya and **N. Dhar,** Temperature-coefficient of conductivity

in alcoholic solutions, and extension of Kohlrausch's hypothesis to alcoholic solutions. Proc. Amsterdam **18**, 373–374, 1915.

D. N. Bhattacharyya and **N. Dhar**, Velocity of ions at 0° C. Proc. Amsterdam **18**, 375—384, 1915.

C. Blomberg, Über einige Fälle komplexer Ionisation mit zwei komplexen Ionen. Ztschr. f. Elektrochem. **21**, 437–439, 1915.

J. Carvallo, Recherches expérimentales sur la conductibilité électrique de quelques liquides purs. (Suite.) Ann. de phys. **2**, 185—225, 1914.

K. G. Falk and **J. M. Nelson**, The electron conception of valence. VII. The theory of electrolytic dissociation and chemical action. Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1732—1748, 1915.

M. v. Laue, Die Wanderung von Unstetigkeiten in elektrolytischen Lösungen. Elster-Geitel-Festschrift, 208—220, 1915.

M. Skossarewsky, Sur la dissociation électrolytique de l'acétylène et de ses dérivés métalliques. C. R. **159**, 769–771, 1914.

H. C. S. Snethlage, Eine Hypothese über den Zustand gelöster Elektrolyte. II. Ztschr. f. phys. Chem. **90**, 139–188, 1915.

The Svedberg, Über das elektrische Leitvermögen anisotroper Flüssigkeiten in magnetischen und elektrischen Feldern. Zweite Mitteilung. Ark. för Mat., Astron. och Fys. 3, Nr. **21**, 11 S. 1914.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

M. Centnerszwer et **J. Drucker**, La période d'induction et la passivité du zinc. Journ. chim. phys. **13**, 162–165, 1915.

G. S. Forbes and **F. O. Anderegg**, The potential of silver against silver ion in concentrated solutions of potassium and sodium chloride, and its relation to the activities of such solutions. Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1676—1685, 1915.

A. Goebel, Über das elektromotorische und kapillare Verhalten von Amalgamen und die kapillarelektrischen Phänomene. 43 S. Diss. Freiburg 1915.

J. Guyot, Effet Volta et couches monomoléculaires. C. R. **159**, 307—311, 1914.

B. Haak, Die effektive beim Durchgang eines Wechselstromes durch eine elektrolytische Zelle sich ausbildende Polarisation und ihre Messung. 47 S. Diss. Zürich 1914.

K. F. Herzfeld, Elektronentheorie der Metalle und Nernstsche Formel. Phys. Ztschr. **16**, 354–362, 1915.

G. N. Lewis and **W. L. Argo**, The potential of the rubidium electrode. Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1983—1990, 1915.

St. Procopiu, Sur le rôle du cation dans la force electromotrice de mouvement. Bull. Bucarest **4**, 126—135, 1915.

J. H. Reedy, Anodic potentials of silver. I. The determination of the reaction potentials of silver and their significance. Sill. Journ. **40**, 281—298, 1915.

A. Smits, Die Passivität des Eisens. Chem. Weekblad **12**, 676—694, 1915.

W. W. Strong, Elektrische Fällung, Stokessches Gesetz und die Beseitigung von Teilchen aus Flüssigkeiten. Ann. d. Phys. **48**, 251—260, 1915.

A. Tenne, Das Anodenpotential bei der Elektrolyse von Natriumchlorid 81 S. Diss. Dresden 1914.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

W. G. Brown, Note on reflexion from a moving mirror. Phil. Mag. **30**, 282—284, 1915.

H. Diesselhorst, Über die Bewegung eines elektrischen Teilchens in einem konstanten elektrischen und magnetischen Felde. Elster-Geitel-Festschrift, 318—325, 1915.

F. Ehrenhaft, Über kleinste Quecksilberkugeln. (Deren Mechanik, Optik und elektrische Ladung.) Phys. Ztschr, **16**, 227—237, 1915.

A. Einstein, Antwort auf eine Abhandlung M. v. Laues: „Ein Satz der Wahrscheinlichkeitsrechnung und seine Anwendung auf die Strahlungstheorie". Ann. d. Phys. **47**, 879—885, 1915.

R. Emden, Anmerkungen zur Theorie der Strahlung. Phys. Ztschr. **16**, 282 bis 285, 1915.

H. Fletcher, Über die Elektrizitätsladungen, welche die der Elektronen unterschreiten. (Entgegnung auf einen Aufsatz des Herrn Fritz Zerner, diese Ztschr. **16**, 10, 1915.) Phys. Ztschr. **16**, 316—318, 1915.

R. Gans, Fortpflanzung des Lichts durch ein inhomogenes Medium. Ann. d. Phys. **47**, 709—736, 1915.

J. Ishiwara, Die universelle Bedeutung des Wirkungsquantums. Proc. Tok. Math.-Phys. Soc. **8**, 106—116, 1915.

J. Ishiwara, Der Quantensatz und die Struktur des Wasserstoffatoms. Proc. Tok. Math.-Phys. Soc. **8**, 173—186, 1915.

M. v. Laue, Ein Satz der Wahrscheinlichkeitsrechnung und seine Anwendung auf die Strahlungstheorie. Ann. d. Phys. **47**, 853—878, 1915.

C. W. Oseen, Über die Wechselwirkung zwischen zwei elektrischen Dipolen und über die Drehung der Polarisationsebene in Kristallen und Flüssigkeiten. Ann. d. Phys. **48**, 1—56, 1915.

L. Page, The energy of a moving electron. Sill. Journ. **40**, 116—128, 1915.

M. Planck, Über Quantenwirkungen in der Elektrodynamik. Berl. Ber. 1915, 512—519.

M. Planck, Über die Energieverteilung in einem System rotierender Dipole. Elster-Geitel-Festschrift, 313—317, 1915.

E. Riecke, Bohrs Theorie der Serienspektren von Wasserstoff und Helium. Phys. Ztschr. **16**, 222—227, 1915.

M. v. Smoluchowski, Notiz über die Berechnung der Brownschen Molekularbewegung bei der Ehrenhaft-Millikanschen Versuchsanordnung. Phys. Ztschr. **16**, 318—321, 1915.

A. Sommerfeld, Die allgemeine Dispersionsformel nach dem Bohrschen Modell. Elster-Geitel-Festschrift, 549—584, 1915.

L. Weisberg, On the partition of energy between matter and ether. Phys. Rev. **6**, 126—137, 1915.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

S. J. Barnett, Magnetization by rotation. Science **42**, 163—164, 1915; Phys. Rev. **6**, 171—172, 1915.

E. Branly, Conductibilité intermittente des lames minces diélectriques. C. R. **159**, 785—789, 1914.

W. Budde, Die Suszeptibilität paramagnetischer Körper bei tiefen Temperaturen und die Quantentheorie. 49 S. Diss. Marburg 1914.

W. Cabrera, E. Moles et **M. Marquina,** Magnétochimie des sels manganeux et ferreux. Ann. Soc. Esp. Ph. Ch. **13**, 256—270, 1915.

G. J. Elias, On a general electromagnetic thesis and its application to the magnetic state of a twisted iron bar. Proc. Amsterdam **18**, 327—346, 1915.

K. Greulich, Die Magnetisierbarkeit von Zink-Kupfer-Legierungen und ihre Herstellungsweise. 16 S. Diss. Rostock 1915.

W. Hartmann, Einfluß des magnetischen Alterns bei Heuslerschen Legierungen auf spez. Wärme und Dichte. 45 S. Diss. Marburg 1915.

C. W. Heaps, The magnetostriction and resistance of iron and nickel. Phys. Rev. **6**, 34—42, 1915.

A. Herrmann, Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante von organischen Körpern. 45 S. Diss. Halle 1914.

J. Kunz, On the present theory of magnetism. Phys. Rev. **6**, 113—125, 1915.

P. Pascal, Rôle de la valence dans l'addivité du diamagnétisme. C. R. **159**, 429—431, 1914.

F. Richarz, Deutung der Ampèreschen Molekularströme als zirkulierender Helmholtzschen Elementarquanten. Marburger Ber. **1915**, 21—24.

H. Rubens, Über normale und anomale Dispersion im langwelligen Spektrum und über Herrn Debyes Theorie der molekularen Dipole. Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 315—335, 1915.

G. Rümelin u. **R. Maire,** Über die magnetische Umwandlung der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen. Ferrum **12**, 141—154, 1915.

W. Steinhaus u. **E. Gumlich,** Experimentelle Untersuchungen zur Theorie des Ferromagnetismus. I. Anfangssuszeptibilität und Annäherungsgesetz. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 271—288, 1915.

W. M. Thornton, The electric strength of solid dielectrics. Phil. Mag. **30**, 124—136, 1915.

W. Voigt u. **V. Freedericksz,** Theoretisches und Experimentelles zu der piezoelektrischen Erregung eines Kreiszylinders durch Drillung und Biegung. Gött. Nachr. **1915**, 119—148. Ann. d. Phys. **48**, 145—176, 1915.

P. Weiss and **E. D. Bruins,** The magnetic susceptibility and the number of magnetons of nickel in solutions of nickelsalts. Proc. Amsterdam **18**, 246—253, 1915.

P. Weiss and **C. A. Fronkamp**, Magneto-chemical researches on ferrous salts in solution. Proc. Amsterdam **18**, 254—258, 1915.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

J. Angerstein, Über die Absorptionsspektren von Metallammoniaken. 62 S. Diss. Zürich 1914.

E. C. C. Baly and **F. G. Tryhorn**, The absorption spectra of monosubstituted benzene compounds, and the benzene substitution law. Journ. Chem. Soc. **107**, 1058—1070, 1915.

E. C. C. Baly and **F. G. Tryhorn**, The relation between the infra-red and ultraviolet absorption and the variation in absorption with concentration. Journ. Chem. Soc. **107**, 1121—1132, 1915.

E. Benedict, Bestimmung der wahren Temperatur fester Körper aus dem Schnittpunkt der logarithmischen Isochromaten im sichtbaren Spektrum. Ann. d. Phys. **47**, 641—678, 1915.

S. Boguslawski, Über optische Eigenschaften des Platincyanürs. 48 S. Diss. Göttingen 1914.

M. Born, Über die optische Aktivität der Kristalle. Elster-Geitel-Festschrift, 391—403, 1915.

M. Born, Über die natürliche optische Aktivität von Flüssigkeiten und Gasen. Phys. Ztschr. **16**, 251—258, 1915.

A. Bygdén, Über das Refraktions- und Dispersionsvermögen des Siliziums in organischen Siliziumverbindungen. Ztschr. f. phys. Chem. **90**, 243 bis 252, 1915.

H. Diesselhorst, **H. Freundlich** u. **W. Leonhardt**, Die Doppelbrechung des Vanadinpentoxydsols. Elster-Geitel-Festschrift, 453—478, 1915.

H. Fritze, Die optischen Konstanten durchsichtiger Silber- und Kupferschichten. Ann. d. Phys. **47**, 763—790, 1915.

N. Galli, Das optische Verhalten dünner Metallschichten. 31 S. Diss. Göttingen 1914.

F. Gehrts, Über das Reflexionsvermögen einiger Lösungen im ultraroten Spektrum. Ann. d. Phys. **47**, 1059—1088, 1915.

A. Hofmann, Über den Molekularzustand optisch-aktiver Körper. 45 S. Diss. Zürich 1914.

F. M. Jaeger, Investigations on Pasteur's principle of the relation between molecular and physical dissymmetry. Proc. Amsterdam **18**, 49—75, 1915.

J. C. Irvine and **E. St. Steele**, The mechanism of multarotation in aqueous solution. Journ. Chem. Soc. **107**, 1230—1240, 1915.

A. Kümmel, Über sichtbare Dispersion und Refraktionsäquivalente von Salzen in wässeriger Lösung und von Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff. 50 S. Diss. Rostock 1914.

Th. M. Lowry and **Th. W. Dickson**, The rotatory dispersive power of organic compounds. Part VI. Complex rotatory dispersion in ethyl tartrate. Journ. Chem. Soc. **107**, 1173—1187, 1915.

Th. M. Lowry and **H. H. Abram,** The rotatory dispersion power of organic compounds. Part VII. Complex rotatory dispersion in methyl tartrate. Journ. Chem. Soc. **107**, 1187—1195, 1915.

Th. M. Lowry, The rotatory dispersive power of organic compounds. Part VIII. An exact definition of normal and anomalous rotatory dispersion. Journ. Chem. Soc. **10**, 1195—1202, 1915.

J. E. Purvis, The absorption spectra of various derivatives of benzoic acid. Journ. Chem. Soc. **107**, 966—973, 1915.

H. Rubens, Über normale und anomale Dispersion im langwelligen Spektrum und über Herrn Debyes Theorie der molekularen Dipole. Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 315—335, 1915.

V. A. Suydam, Total radiation from metals. Science **41**, 947—948, 1915.

A. Werner, Sur l'activité optique de composés chimiques sans carbone. C. R. **159**, 426—429, 1914.

P. Zeeman, Fresnel's coefficient for light of different colours. (Second part.) Proc. Amsterdam **18**, 398—408, 1915.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

W. B. von Czudnochowski, Kathodokoloreszenz, permutierende Lumineszenz und Thermoluminovariabilität. Elster-Geitel-Festschrift, 496 bis 513, 1915.

H. L. Howes, The fluorescence of some frozen solutions of the uranyl salts. Phys. Rev. **6**, 192—206, 1915.

H. Jackson, The „green fluorescence" of *X*-ray tubes. Nat. **95**, 479—480, 1915.

P. Lenard, Über die druckzerstörten Erdalkaliphosphore. Elster-Geitel-Festschrift, 669—688, 1915.

E. L. Nichols and **H. L. Howes,** The polarized fluorescence of ammonium uranyl chloride. Proc. Nat. Acad. **1**, 444—450, 1915.

A. Pospielow, Über eine lichtelektrische Methode zur Untersuchung des Phosphoreszenzlichtes und ihre Verwendung bei einigen organischen Substanzen und künstlichen Phosphoren. Erlanger Ber. **45**, 100—118, 1913.

Ch. de Rohden, Sur la présence constante des terres rares dans les scheelites, révélée par la phosphorescence cathodique. C. R. **159**, 318—320, 1914.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

J. Barnes, A continuous spectrum in the ultra-violet. Nat. **95**, 451, 1915.

J. Blumenfeld et **G. Urbain,** Spectre ultraviolet du néoytterbium. C. R. **159**, 401—405, 1914.

M. Born, Über die natürliche optische Aktivität von Flüssigkeiten und Gasen. Phys. Ztschr. **16**, 251—258, 1915.

C. V. Burton, The scattering and regular reflexion of light by gas molecules. Part II. Phil. Mag. **30**, 87—105, 1915.

A. J. Dempster, Über die Breite von Spektrallinien. Ann. d. Phys. **47**, 791—808, 1915.

K. Friedersdorff, Der Dopplereffekt der Kanalstrahlen im Argon. Ann. d. Phys. **47**, 737—762, 1915.

H. Fuchs, Messungen am Bogenspektrum des Mangans nach den internationalen Normalen. 31 S. Diss. Bonn 1914.

H. George, Das Bandenspektrum des Bariumfluorids im elektrischen Bogen, sowie die Bariumlinien von 7059 bis 3210 A.-E. 30 S. Diss. Bonn 1913.

W. M. Hicks, On the enhanced series of lines in spectra of the alkaline earths. Proc. Roy. Soc. **91**, 451—463, 1915.

J. J. Howell, The index of refraction of gases. Phys. Rev. **6**, 81—93, 1915.

Chr. E. St. John and **H. D. Babcock,** On the pole effect in the iron arc. Proc. Nat. Acad. **1**, 295—298, 1915.

A. S. King, Unsymmetrical lines in tube-arc and spark spectra as an evidence of a displacing action in these sources. Proc. Nat. Acad. **1**, 371—374, 1915.

A. S. King, The tube-arc spectrum of iron and a comparison with dissymmetries in spark spectra. Astrophys. Journ. **41**, 373—394, 1915.

J. Koch, Über die Dispersion des Lichtes in gasförmigen Körpern innerhalb des ultravioletten Spektrums. Dritte Mitteilung. Ark. för Mat., Astron. och Fys. **10**, Nr. **1**, 11 S. 1915.

J. C. Mc Lennan and **J. P. Henderson,** Ionisation potentials of mercury, cadmium and zinc, and the single- and many-lined spectra of these elements. Proc. Roy. Soc. **91**, 485—491, 1915.

E. P. Lewis, The continuous spectra of gases. Science **41**, 947—948, 1915.

H. A. Lorentz, The width of spectral lines. Proc. Amsterdam **18**, 134 bis 150, 1915.

Th. Lyman, The extension of the spectrum beyond the Schumann region. Proc. Nat. Acad. **1**, 368—371, 1915.

Massol et **Faucon,** Sur l'absorption des radiations ultraviolettes par les dérivés chlorés du méthane. C. R. **159**, 314—316, 1914.

Th. R. Merton, On the application of interference methods to the study of the origin of certain spectrum lines. Proc. Roy. Soc. **91**, 421—431, 1915.

Th. R. Merton, On a spectrum associated with carbon, in relation to the Wolf-Rayet stars. Proc. Roy. Soc. **91**, 498—503, 1915.

K. F. Nesturch, On the probability of ionization and radiation of gas molecules due to collision with electrons. Phil. Mag. **30**, 244—248, 1915.

J. W. Nicholson, The band spectrum associated with helium. Proc. Roy. Soc. **91**, 432—439, 1915.

H. M. Randall, The infra-red arc spectrum of barium. Astrophys. Journ. **42**, 195—202, 1915.

F. A. Saunders, Some recent discoveries in spectrum series. Astrophys. Journ. **41**, 323—327, 1915.

H. Senftleben, Über die Zahl der Emissionszentren der in Flammen leuch-

tenden Metalldämpfe und die Beziehungen dieser Zahl zur Helligkeit der ausgesandten Spektrallinien. 58 S. Diss. Breslau 1915. Ann. d. Phys. **47**, 949—1000, 1915.

R. J. Strutt, Observations on the fluorescence and resonance of sodium vapor. II. Proc. Roy. Soc. **91**, 511—523, 1915.

H. S. Uhler, On Thieles „phase" in band spectra. Proc. Nat. Acad. **1**, 487—490, 1915.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

L. Bloch, Résonance optique dans le champ magnétique. C. R. **160**, 599 bis 600, 1915.

L. Chaumont, Recherches expérimentales sur le phénomène électro-optique de Kerr et sur les méthodes servant à l'étude de la lumière polarisée elliptiquement. Ann. de phys. **4**, 61—100, 1915.

H. E. Mc Comb, Electric double refraction in liquids. Phys. Rev. **6**, 180 bis 183, 1915.

J. Dahlen, Über die Beziehung der natürlichen zur magnetischen Rotationsdispersion. Ztschr. f. wiss. Photogr. **14**, 315—342, 1915.

R. Fortrat, Recherches de magneto-optique. Troisième partie. Ann. de phys. **3**, 345—416, 1915.

G. S. Fulcher, The Stark effect and atomic structure. A critique of certain recent work. Astrophys. Journ. **41**, 359—372, 1915.

F. Himstedt, Versuche über die elektrische Doppelbrechung. Elster-Geitel-Festschrift, 404—410, 1915.

F. Himstedt, Über die absolute elektrooptische Verzögerung und Beschleunigung bei der elektrischen Doppelbrechung. Heidelb. Akad. **1915**, 8. Abh., 28 S.

K. Körner, Der Zeemaneffekt des Thoriums. 101 S. Diss. Göttingen 1913.

T. van Lohuizen, Der Zeeman-Effekt in Bandenspektren. Jahrb. d. Rad. u. El. **12**, 296—325, 1915.

C. E. Mendenhall and **R. W. Wood,** The effect of electric and magnetic fields on the emission lines of solids. Phil. Mag. **30**, 316—320, 1915.

H. Senftleben, Über die Zahl der Emissionszentren der in Flammen leuchtenden Metalldämpfe und die Beziehungen dieser Zahl zur Helligkeit der ausgesandten Spektrallinien. 58 S. Diss. Breslau 1915.

L. H. Siertsema, The magnetic rotation of the polarisation plane in titanium tetrachloride. I. Proc. Amsterdam **18**, 101—106, 1915.

J. Stark, Parallelstellung von Atomen und Polarisierung ihrer Lichtemission durch das elektrische Feld. Die Naturwiss. 3, 419, 1915.

J. Stark, Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. V. Feinzerlegung der Wasserstoffserie. Ann. d. Phys. **48**, 193—209, 1915.

J. Stark, Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. VI. Polarisierung und Verstärkung einer Serie. Ann. d. Phys. **48**, 210—235, 1915.

J. Stark, Zerlegung von Serienlinien und Elektronenzahl im Atom. Elster-Geitel-Festschrift, 168—171, 1915.

W. Voigt, Das Dispersionsgesetz der magnetooptischen Effekte im Ultraroten bei Eisen und Kobalt. Phys. Ztschr. **16**, 298—306, 1915.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

M. de Broglie, Sur les spectres des rayons X secondaires homogènes. C. R. **160**, 798, 1915.

M. de Broglie, Sur l'analyse spectrale par les rayons secondaires des rayons de Röntgen et son application au cas des substances rares. C. R. **159**, 304—305, 1914.

F. Canac, Sur un nouveau procédé de mesures cristallographiques au moyen des rayons de Röntgen. C. R. **159**, 405—408, 516, 1914.

P. Debye, Zerstreuung von Röntgenstrahlen. Gött. Nachr. 70—76, 1915.

E. C. Drew, Ionization potential of an X-ray tube. Phys. Rev. **6**, 55, 1915.

W. Duane and **F. L. Hunt**, On X-ray wave-lengths. Phys. Rev. **6**, 166 bis 171, 1915.

M. Glagoley, Sur le spectre des rayons X secondaires homogènes. C. R. **160**, 709—710, 1915.

P. Knipping, Räumliche Darstellung durch Röntgenstrahlen. Notiz zur gleichlautenden Veröffentlichung von Herrn Béla Alexander. Phys. Ztschr. **16**, 280—282, 1915.

J. Laub, Über die Erscheinungen, die bei der Beleuchtung von Rändern mit Röntgenstrahlen entstehen. Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 351—356, 1915.

M. Siegbahn, Undersökning ar öfver Röntgenstrahlspektra. Ark. för Mat., Astron. och Fys. **10**, Nr. 17, 6 S., 1915.

F. Stöber, Über die Radiographie der Kristalle. Bull. Soc. Min. **37**, 76 bis 97, 1914.

F. Strieder, Die Schallgeschwindigkeit in Argon und ihre Beeinflussung durch Röntgenstrahlen. 31 S. Diss. Marburg 1915.

J. Szmidt, Note on the excitation of γ rays by β rays. Phil. Mag. **30**, 209—219, 1915.

F. Voltz, Zur Frage der Härtemessung der Röntgenstrahlen auf photographischem Wege. Phys. Ztschr. **16**, 306—308, 1915.

D. L. Webster, The X-ray spectrum of tungsten at a constant potential. Phys. Rev. **6**, 56, 1915.

A. Wehnelt, Über den Spannungsverlauf an Röntgenröhren. Ann. d. Phys. **47**, 112—126, 1915.

L. Zehnder, Die Entstehung von Wellenbewegungen durch Impulse, namentlich mit Bezug auf Raumgitterwirkungen durch Röntgenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 336—342, 1915.

B. Winawer u. **St. Sachs**, Energiemessungen an Röntgenstrahlen. Phys. Ztschr. **16**, 258—264, 1915.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

A. van den Broek, Atombau und Atomzerfall. Elster-Geitel-Festschrift, 428—434, 1915.

E. H. Buchner, The analogy between radicles and elements. Nat. **95**, 701, 1915.

A. C. Crehore, Construction of the diamond with theoretical carbon atoms. Phil. Mag. **30**, 257—270, 1915.

N. Dhar, Properties of elements and the periodic system. Proc. Amsterdam **18**, 384—398, 1915.

K. Fajans, Die Eigenschaften isotoper Elemente im festem Zustande. Elster-Geitel-Festschrift, 623—643, 1915.

K. Fajans, Die Struktur der Atome. Umschau **19**, 661—666, 687—690, 1915..

K. G. Falk and **J. M. Nelson,** The electron conception of valence. VII. The theory of electrolytic dissociation and chemical action. Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1732—1748, 1915.

F. Goudriaan, Absorptionsspektrum und chemische Konstitution. Chem. Weekblad **12**, 418—429, 1915.

A. Hantzsch, Über E. C. Balys experimentelle Grundlagen der „Kraftfeldertheorie". Chem. Ber. **48**, 1327—1332, 1915.

W. D. Harkins and **E. D. Wilson,** The structure of complex atoms and the changes of mass and weight involved in their formation. Proc. Nat. Acad. **1**, 276—283, 1915.

W. Herz, Das wahre spezifische Volumen und die Anzahl der Moleküle in homologen Reihen organischer Verbindungen. Ztschr. f. Elektrochem. **21**, 457—458, 1915.

W. Herz, Molekeldurchmesser und Molekelgewicht Ztschr. f. Elektrochem. **21**, 373, 1915.

A. Johnsen, Die Beschaffenheit der Atome in Kristallen. Phys. Zeitschr. **16**, 269—272, 1915.

St. Meyer, Einige Bemerkungen über Atomeigenschaften. Elster-Geitel-Festschrift 146—160, 1915.

E. Mohr, Die Baeyersche Spannungstheorie und die Struktur des Diamants. Heidelb. Akad. 1915, 7. Abh., 18 S.

P. Pascal, Rôle de la valence dans l'addivité du diamagnétisme. C. R. **159**, 429—431, 1914.

D. Reichinstein, Der Zusammenhang zwischen elektrolytischen und rein chemischen Vorgängen. Ztschr. f. Elektrochem. **21**, 359—372, 1915.

T. W. Richards, Concerning the compressibilities of the elements, and their relations to other properties. Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1643 bis 1656, 1915.

H. Schmidt, Die Isotopie. Umschau **19**, 385—388, 1915.

J. Stark, Neuere Ansichten über die zwischen- und innermolekulare Bindung in Kristallen. Jahrb. d. Rad. u. El. **12**, 279—296, 1915.

J. Stark, Zerlegung von Serienlinien und Elektronenzahl im Atom. Elster-Geitel-Festschrift, 168—171, 1915.

The Svedberg, Über die Gestalt der Moleküle. Zweite Mitteilung. Ark. för Kem., Min. och Geol. **5**, Nr. 11, 6 S., 1914.

H. R. von Traubenberg, Ein Beitrag zur Kenntnis von der Konstitution der radioaktiven Atome. Gött. Nachr. 1915, 28—34.

A. Vosmaer, Periodisches System und Periodizität der Eigenschaften. Chem. Weekblad **12**, 263—268, 1915.

D. L. Webster, Parson's magneton theory of atomic structure. Phys. Rev. **6**, 54, 1915.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

W. Kropp, Ein Versuch von J. J. Thomson über die Dissoziation des Joddampfes beim Durchgange des elektrischen Funkens. Ztschr. f. Elektrochem. **21**, 356—359, 1915.

O. Scheuer, Action de l'émanation du radium sur le gaz tonnant. C. R. **159**, 423—426, 1915.

G. C. Schmidt, Bemerkung zu der Abhandlung von W. Kropp: Ein Versuch von J. J. Thomsen über die Dissoziation des Joddampfes beim Durchgange des elektrischen Funkens. Ztschr. f. Elektrochem. **21**, 463, 1915.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

A. Bürger, Neue Versuche über negative Depolarisatonserscheinungen. 51 S. Diss. Zürich 1914.

U. Pomilio, Elektrolytische Hydrierung von ungesättigten aliphatischen Säuren. Ztschr. f. Elektrochem. **21**, 444—448, 1915.

M. Sem, Über die Elektrooxydation von Mangansalzen und einige dabei erhaltene Verbindungen. Ztschr. f. Elektrochem. **21**, 426—437, 1915.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

D. Berthelot, Cinétique des réactions photochimiques. C. R. **160**, 519 bis 522, 1915.

D. Berthelot, Sur le coefficient de température des réactions photochimiques. C. R. **160**, 440—443, 1915.

M. Boll, Recherches sur l'évolution photochimique des électrolytes. Ann. de phys. **2**, 226—268, 1914.

J. M. Eder, Über farbenempfindliche Platten zur Spektrumphotographie im Infrarot, Rot, Gelb und Grün. Wien. Ber. **124**, 231—240, 1915.

Guilbaud, Sur un appareil pour la photolyse des poudres. C. R. **161**, 212—213, 1915.

A. W. K. de Jong, Action of sunlight on the cinnamic acids. Proc. Amsterdam **18**, 181—184, 1915.

J. Largier des Bancels, Sur les propriétés photochimiques des résinates colorés. C. R. **159**, 316—317, 1914.

R. E. Liesegang, Über die Polychromie des Silbers. Ztschr. f. wiss. Photogr. **14**, 343—346, 1915.

Lüppo-Cramer, Über die Zerstäubung der Silberhaloide durch das Licht. Ztschr. f. wiss. Photogr. **15**, 125—132, 1915.

H. Nordenson, Zur Frage der zerstäubenden Wirkung des Lichtes, mit besonderer Rücksicht auf die photographischen Probleme. Ztschr. f. wiss. Photogr. **15**, 1—17, 1915.

H. Sandqvist, Eine hochvisköse, lichtempfindliche Wasserlösung zweier starken Säuren. Arkiv för Kem., Min. och Geol. **5**, Nr. 17, 61 S. 1915.

E. Schloemann, Fortschritte der wissenschaftlichen Photographie. Ztschr. f. wiss. Photogr. **15**, 55—64, 78—96, 1915.

F. Weigert u. **H. Böhm,** Photochemische Reaktionen in Gemischen von Ozon und Wasserstoff. Ztschr. f. phys. Chem. **90**, 189—222, 1915.

F. Weigert, Über die Störungen photochemischer Gasreaktionen. Ztschr. f. phys. Chem. **90**, 223—235, 1915.

E. P. Wightman, Theories of the latent image and reversal. Journ. phys. chem. **19**, 571—588, 1915.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

H. R. von Traubenberg, Ein Beitrag zur Kenntnis der Konstitution der radioaktiven Atome. Gött. Nachr. 1915, 28—34.

19. Strahlung aktiver Stoffe.

L. Meitner, Über die β-Strahlen von *Ra D* und das Absorptionsgesetz der β-Strahlen. Phys. Zeitschr. **16**, 272—276, 1915.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

H. N. Mc Coy and **E. D. Leman,** The relation between the alpha-ray activities and ranges of radium and its short-lived products. Phys. Rev. **6**, 184—191, 1915.

A. Debierne, Recherches sur le dépot de la radioactivité induite du radium. Ann. de phys. **4**, 27—61, 1915.

A. Debierne, Expériences sur la production de l'hélium par les substances radioactives. Ann. de phys. **2**, 428—488, 1914.

H. Freundlich u. **H. Kaempfer,** Über Unterschiede im Verhalten des Thoriums, verglichen mit anderen Fremdstoffen bei der Beeinflussung der Adsorption des Uran *X* durch Kohle. Elster-Geitel-Festschrift, 16—39, 1915.

O. Hönigschmid u. **St. Horovitz,** Über das Atomgewicht des „Uranbleis". (II. Mitteilung.) Wien. Ber. **123**, 2407—2432, 1914.

H. M. Plum, The extraction and separation of the radioactive constituents of carnotite. Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1797—1816, 1915.

F. Soddy and **A. F. R. Hitchins**, The relation between uranium and radium. Part VI. The life-period of ionium. Phil. Mag. **30**, 209 bis 219, 1915.

R. Wachsmuth u. **M. Seddig**, Die Adsorption von *Ra*-Emanation durch Kohle. Elster-Geitel-Festschrift, 479—483, 1915.

21. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

K. Bergwitz, Beiträge zur Kenntnis der γ-Strahlung des Erdkörpers. Elster-Geitel-Festschrift, 585—600, 1915.

A. Gockel, Beiträge zur Kenntnis der in der Atmosphäre vorhandenen durchdringenden Strahlung. Phys. Zeitschr. **16**, 345—352, 1915.

F. Henrich, Über radioaktive Mineralien in Bayern. Erlanger Ber. **46**, 1—14, 1914.

E. Poulsson, Das Vorkommen radioaktiver Wasser in Norwegen. Skr. Videnskabsselsk. Kristiania. 1914, Nr. 8.

R. R. Ramsey, Radioactivity of spring waters. Sill. Journ. **40**, 309 bis 313, 1915.

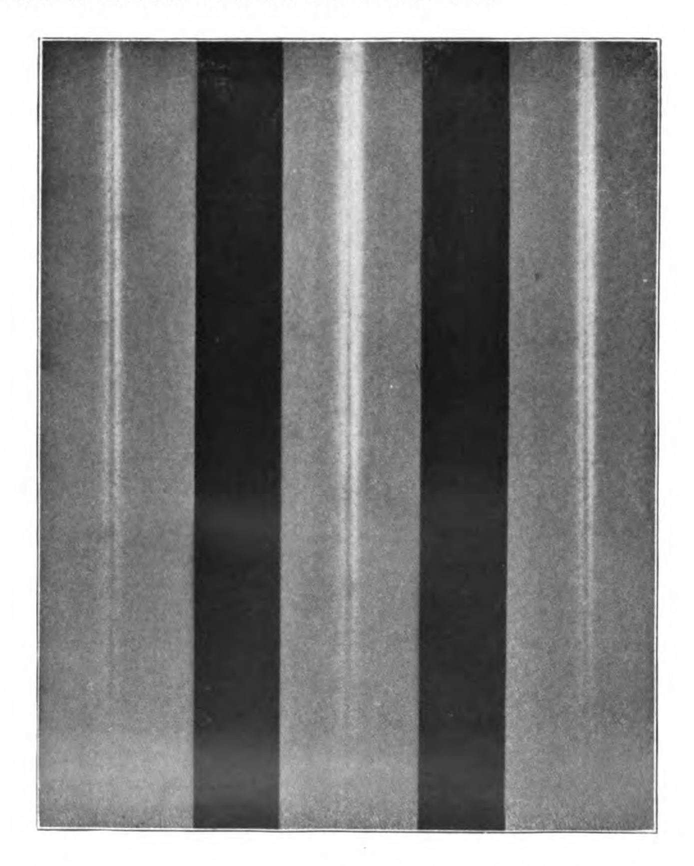
E. v. Schweidler, Über die möglichen Quellen der Hessschen Strahlung. Elster-Geitel-Festschrift, 411—419, 1915.

J. R. Wright and **O. F. Smith**, The variation with meteorological conditions of the amount of radium emanation in the atmosphere, in the soil gas, and in the air exhalated from the surface of the ground, at Manila. Phys. Rev. **5**, 459—482, 1912.

Autoren- und Sachregister.

(O. = Originalabhandlung, B. = Bericht, R. = Besprechung.)

Druck von August Pries in Leipzig.



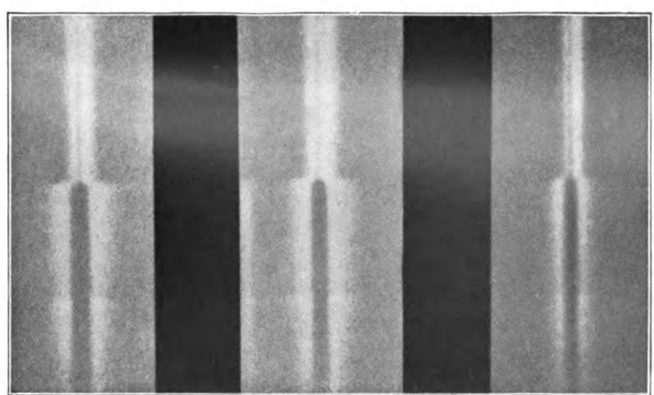


Fig. 7a und b.

J. Stark, Über die Verbreiterung von Spektrallinien. Verlag von S. Hirzel in Leipzig.













